



中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，
其申請資料如下：

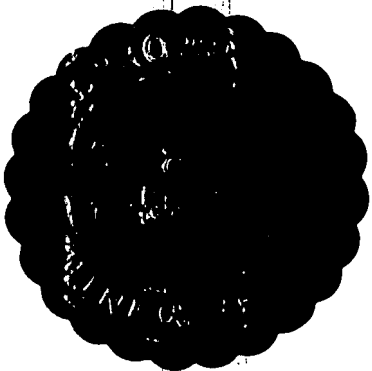
This is to certify that annexed is a true copy from the records of this
Office of the application as originally filed which is identified hereunder:

請 日：西元 2003 年 07 月 24 日
Application Date Jul 24, 2003

請 案 號：092120288
Application No.

請 人：國立清華大學
Applicant(s)

(西元2006年11月30日鄭建鴻將本案之申請權讓與
國立清華大學)



局 長
Director General

蔡 練 生

西元 2007 年 05 月 17 日
May 17, 2007

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：

※ 申請日期：

※IPC 分類：

壹、發明名稱：(中文/英文)

含有新穎銥錯合物作為磷光發光體的有機發光二極體

Organic light emitting diode containing a novel Ir complex as a phosphorescent emitter

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

鄭建鴻 / Chien-Hong CHENG

代表人：(中文/英文)

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市清華大學西院 58 號 3 樓

國 籍：(中文/英文) 中華民國 / R.O.C.

參、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 鄭建鴻 / Chien-Hong CHENG

2. 段君佩 / Jiun Pey DUAN

3. 狄南希 / DINESH KUMAR RAYABARAPU

4. 珍妮佛 / BETTY MARIE JENNIFER. S. P

住居所地址：(中文/英文)

1. 新竹市清華大學西院 58 號 3 樓

2. 中壢市龍川二街 142 號

3. 新竹市光復路二段 101 號 清華大學化學系

4. 新竹市光復路二段 101 號 清華大學化學系

國 籍：(中文/英文) 1.-2. 中華民國/R.O.C. ; 3.-4. 印度/India

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

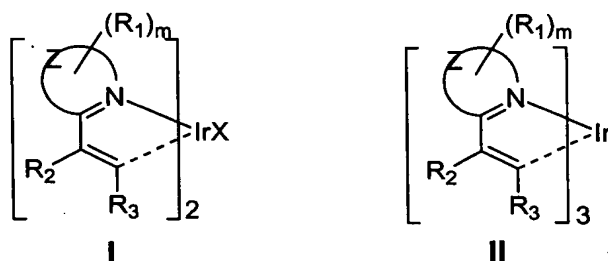
☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

伍、中文發明摘要：

本發明係關於一種銥金屬錯合物作為磷光發光體的有機發光二極體。本發的磷光銥金屬錯合物具有下列結構(I)或(II)：



其中 X 為任意之單陰離子雙螯合配位基 (monoanionic bidentate ligand)；Z 為構成含氮雜環基團 (heterocyclic group) 之任意原子團；R₁ 為含氮雜環基團上的取代基；m 可為 0 或正整數；R₂ 及 R₃ 獨立的為 H，鹵素，C1-C6 烷基、鹵素取代的 C1-C6 烷基，C1-C6 烷氧基，苯基 C1-C6 烷基，胺基，芳香基，異核芳香環取代基。

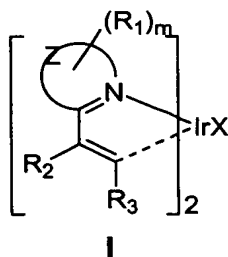
陸、英文發明摘要：

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



玖、發明說明：

發明所屬之技術領域

本發明係關於一種有機發光二極體，尤其有關一種銥金屬錯合物作為磷光發光體有機發光二極體。

先前技術

含重金屬錯合物之電致磷光材料，由於其高效率的發光性質使得其在有機發光二極體上的應用研究上引起極大的注意。在這些被用作電激發光元件發光層的鉑、鐵及銥金屬錯合物中，銥金屬錯合物是最有效的。這些銥錯合物通常為正三價氧化態之正八面體結構，其放光主要來自於金屬到配位基電荷轉移的三重態 $^3\text{MLCT}$ 態或是以配位基為主的三重態 $^3(\pi-\pi^*)$ 態。而高效率的磷光放光是由於這些重金屬錯合物的電子組態具有強的自旋-軌域耦合所造成。

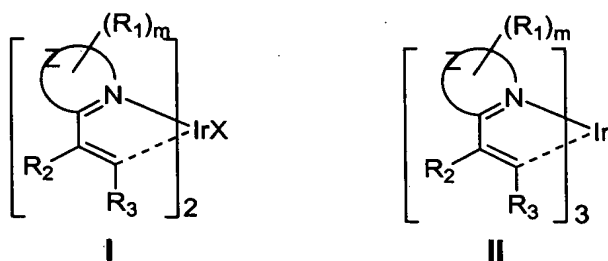
美國專利公開案US2002/0034656A1揭示了作為電致磷光材料的金屬錯合物，包括以乙烯基吡啶(vinylpyridine (L))為配位基之八面體錯合物 L_2MX ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Pt}$)之多種的N-C雜環配位子與銥所形成的銥金屬錯合物(圖49)。在此專利中並未建議使用該乙烯基吡啶(vinylpyridine (L))為配位基的銥金屬錯合物作為電致磷光材料，更沒有實際合成出該銥金屬錯合物。此美國專利公開案的內容以參考方式被併入本案。

發明內容

本發明的主要目的即在提供可作為有機電致發光元件之發光層的磷光銥金屬錯合物。所製備的有機電致發光元件具有高亮度、高的外部量子效率、電流效率及優異的 CIE 座標。

本發明的另一要目的即在提供可作為發黃色至紅色的磷光電致發光元件之發光層的銥金屬錯合物。

本發明所提供之磷光銥金屬錯合物主要特徵在於具有結構為下列式 I 或式 II 所示之三個雙螯合配位基所形成之八面體六配位錯合物：



其中 X 可為任意之單陰離子雙螯合配位基 (monoanionic bidentate ligand)，例如：乙醯丙酮 (acetylacetonate)、胺基酸 (aminoacid)、柳醛 (salicylaldehyde) 與亞胺基丙酮 (iminoacetate) 或其他形式；

Z 可為構成含氮雜環基團 (heterocyclic group) 之任意原子團；含氮雜環包含吡啶 (pyridine)、喹啉 (quinoline)、異喹啉 (isoquinoline)、吡嗪 (pyrazine)、嘧啶 (pyrimidine)、吡咯 (pyrrole)、吡唑 (pyrazole)、咪唑 (imidazole)、吲哚 (indole)、噻唑 (thiazole)、異噻唑 (isothiazole)、噁唑 (oxazole)、異噁唑 (isoxazole)、苯并噻唑 (benzothiazole)、苯并噁唑 (benzoxazole) 與二氮菲 (phenanthroline) 或其他形

式；

R_1 可為 H，鹵素，C1-C6 烷基(例如：甲基、乙基、環己基)、鹵素取代的 C1-C6 烷基(例如三氟甲烷基)，C1-C6 烷氧基(alkoxy group)，苯基 C1-C6 烷基(例如苯甲基)，胺基，芳香基(aryl group)，或其他任意形式之取代基；

m 可為 0 或任何正整數，數字的大小決定於含氮雜環的大小；

R_2 及 R_3 獨立的為 H，鹵素，C1-C6 烷基(例如：甲基、乙基、環己基)、鹵素取代的 C1-C6 烷基(例如三氟甲烷基)，C1-C6 烷氧基(alkoxy group)，苯基 C1-C6 烷基(例如苯甲基)，胺基，芳香基(aryl group)，異核芳香環取代基或其他任意形式之取代基。

前述芳香基包含苯基(phenyl)、萘基(naphthyl)、聯苯基(diphenyl)、蒽基(anthryl)、苯并菲基(pyrenyl)與菲基(phenanthryl)或其他形式之多苯環取代基。前述的異核芳香環可為苯并呋喃(benzofurane)、噻吩(thiophene)或其他形式之異核芳香環。

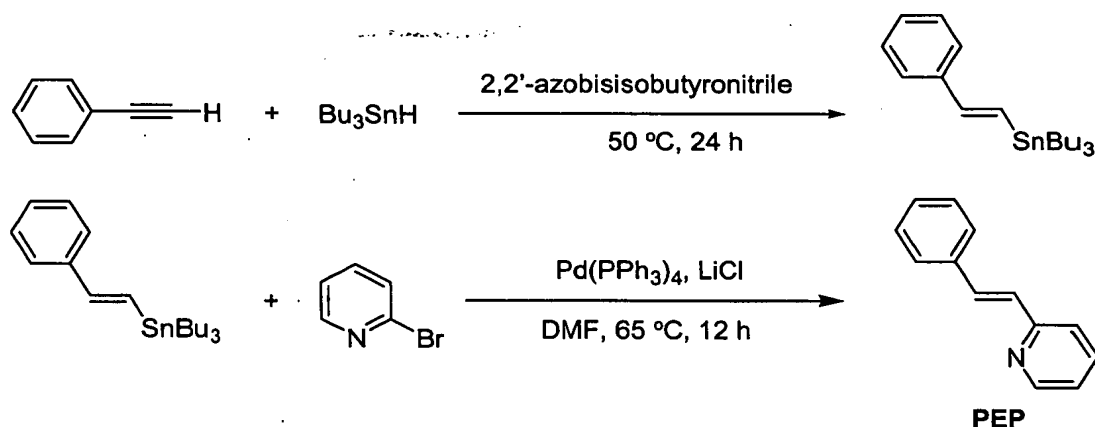
實施方式

以下除了詳細說明本發明所提出之磷光銨金屬錯化合物的合成及光譜性之外，亦將這類錯化合物用以作為有機發光二極體(organic light-emitting diode, OLED)之磷光發光材料。OLED 元件之結構為二層、三層或多層(multiple layer)。圖 1 為多層 OLED 元件的結構示意圖，各層之實際厚度與

圖中所顯示之尺寸無關係，其依序由基板【100】、正極【+】、電洞注入修飾層【10】、電洞傳遞層【20】、電子阻隔層 (electron-blocking layer) (未示於圖中)、發光層 (emitter) 【30】、電洞阻隔層 (hole-blocking layer) 【40】、電子傳遞層 (electron-transporting layer) 【50】及負極【-】組成。該電子阻隔層、電洞注入修飾層【10】與電洞阻隔層【40】可包含或不包含於元件結構中，視元件之需求而定，其中介於該正極及負極之層構成元件的電致發光區域 (electroluminescent medium) 【400】。該發光層由磷光發光材料 (phosphorescence materials) 作為客分子 (dopant) 摻雜 (dope) 於主發光化合物 (host compound) 中所組成。

較佳的具體實施例

例 1. 2-[(E)-2-苯基-1-乙烯基]吡啶 (2-[(E)-2-phenyl-1-ethenyl]pyridine) (PEP) 之合成，合成反應如下：



步驟(1)參考文獻 a) Labadie, J. W.; Tueting, D.; Stille, J. K. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4634. 及 b) Lappert, M. F.; Jones, K. *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 295. 的方法合成。

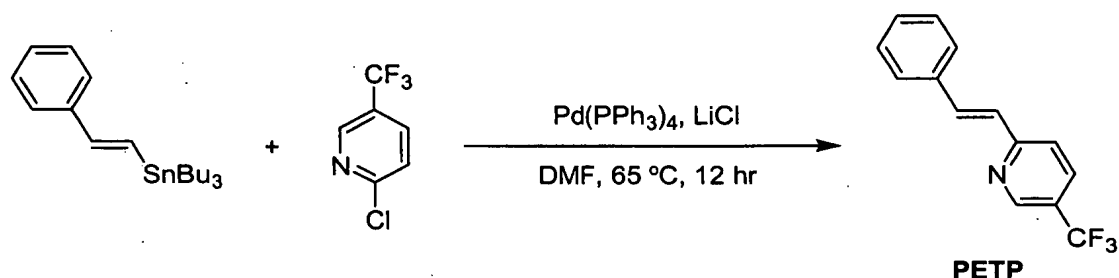
將三丁基錫氫化物(tributyltin hydride) (5.82 克, 20.0 毫莫耳)與苯乙炔(phenylacetylene) (1.95 克, 19.0 毫莫耳)及 2,2'-偶氮雙(異丁腈) (2,2'-azobis(isobutyronitrile)) (0.14 克, 0.085 毫莫耳)的混合物慢慢加熱至 50°C 後攪拌 24 小時。之後混合物冷卻至室溫, 以 Celite 墊(pad)過濾除去白色沉澱, 液體的部分蒸餾得到 6.50 克的三丁基[(E)-2-苯基-1-乙烯基]錫(tributyl[(E)-2-phenyl-1-ethenyl]stannane)。產率為 84 %。

步驟(2)參考文獻 Parrain, J. L.; Duchene, A.; Qunitard, J. P. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1990, 1, 187. 的合成方法並作些修正。包含 Pd(PPh₃)₄ (0.05 毫莫耳)與氯化鋰(LiCl) (2.00 毫莫耳)及 10 毫升 DMF 的混合溶液, 加入 1.00 毫莫耳的 2-溴吡啶(2-bromopyridine)及 1.2 毫莫耳的三丁基[(E)-2-苯基-1-乙烯基]錫, 混合物於 65 °C 反應 12 小時。之後混合物冷卻至室溫, 加入 10 毫升的飽和氟化鉀溶液並於室溫下攪拌 30 分鐘。接著混合物以 50 毫升的乙醚為沖提液通過 Celite 及矽膠(silica gel)過濾, 收集有機層並以水清洗, 硫酸鎂乾燥後濃縮。濃縮液以乙酸乙酯及正己烷為沖提液通過矽膠管柱純化之, 即得到標題化合物。產率為 75 %。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 7.13-7.21 (m, 2 H), 7.26-7.30 (m, 1 H), 7.33-7.41 (m, 3 H), 7.56-7.69 (m, 4 H), 8.58 (d, J = 4.4 Hz, 1 H).

例 2. 2-[(E)-2-苯基-1-乙烯基]-5-(三氟甲基)吡啶(2-[(E)-2-

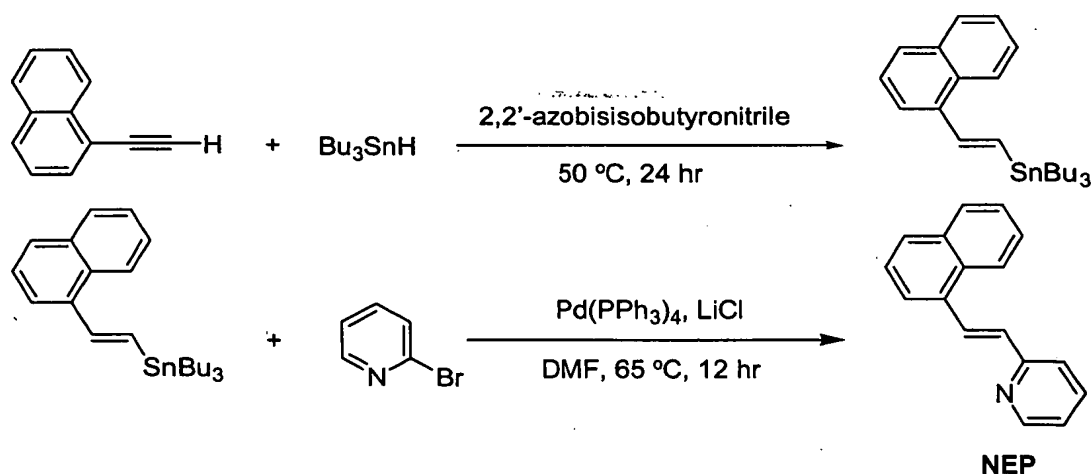
phenyl-1-ethenyl]-5-(trifluoromethyl)pyridine) (**PETP**)

之合成，合成反應如下：



合成方法參照例 1 的步驟。產率為 72 %。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 7.17 (d, *J* = 16.0 Hz, 1 H), 7.32 (t, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 7.38 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 7.43 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 7.58 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 7.74 (d, *J* = 16.0 Hz, 1 H), 7.85 (dd, *J* = 2.0 Hz, *J* = 8.8 Hz, 1 H), 8.82 (s, 1 H).

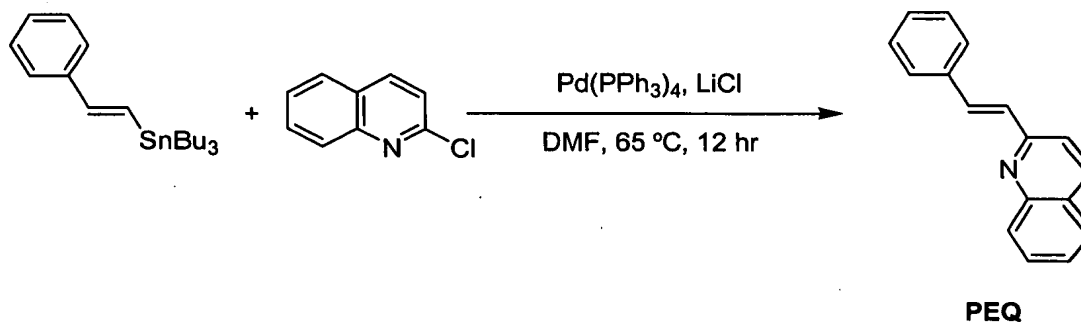
例 3. 2-[(*E*)-2-萘基-1-乙烯基]吡啶(2-[(*E*)-2-naphthyl-1-ethenyl]pyridine) (**NEP**)之合成，反應式如下所示：



合成方法參照例 1 的步驟。產率為 72 %。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 7.15-7.19 (m, 2 H), 7.42-7.55 (m, 4 H), 7.66-7.71 (m, 1 H), 7.82-7.87 (m, 3 H), 8.31 (d, *J* = 8.4

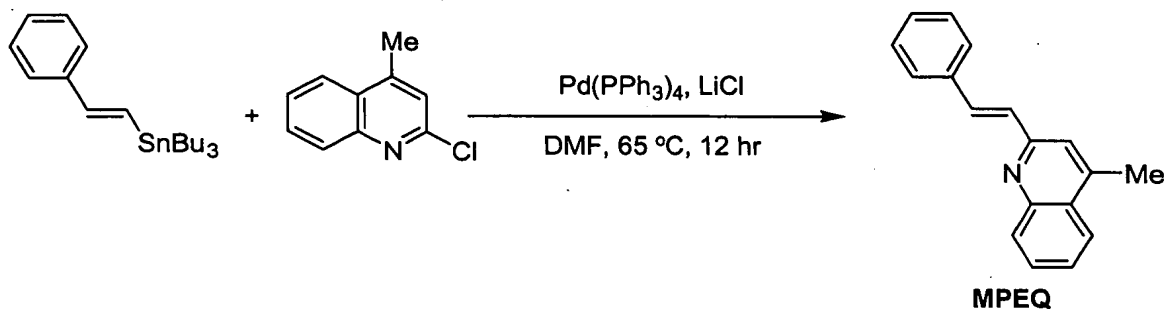
Hz, 1 H), 8.47 (d, $J = 15.6$ Hz, 1 H), 8.64 (d, $J = 4.4$ Hz, 1 H).

例 4. 2-[(*E*)-2-苯基-1-乙烯基]喹啉(2-[(*E*)-2-phenyl-1-ethenyl]quinoline) (**PEQ**)之合成，反應式如下圖所示：



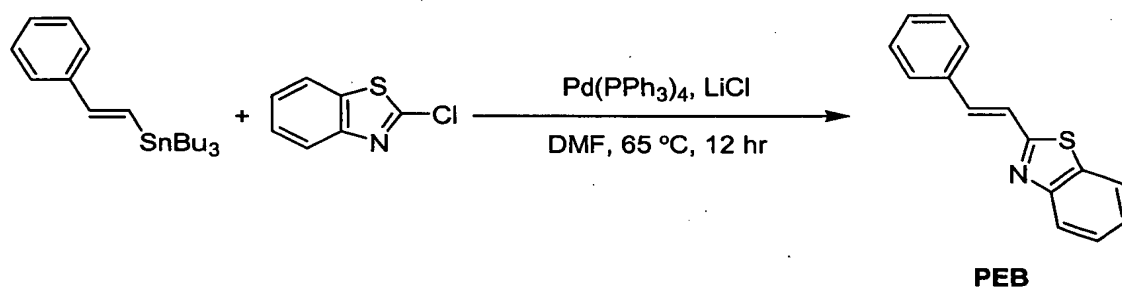
合成方法參照例 1 的步驟，產率為 73 %。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) 7.31-7.33 (m, 1 H), 7.37-7.41 (m, 3 H), 7.48 (td, $J = 8.0$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1 H), 7.62-7.71 (m, 5 H), 7.76 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 8.06 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H), 8.11 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H).

例 5. 4-甲基-2-[(*E*)-2-苯基-1-乙烯基]喹啉(4-methyl-2-[(*E*)-2-phenyl-1-ethenyl]quinoline) (**MPEQ**)之合成，反應式如下所示：



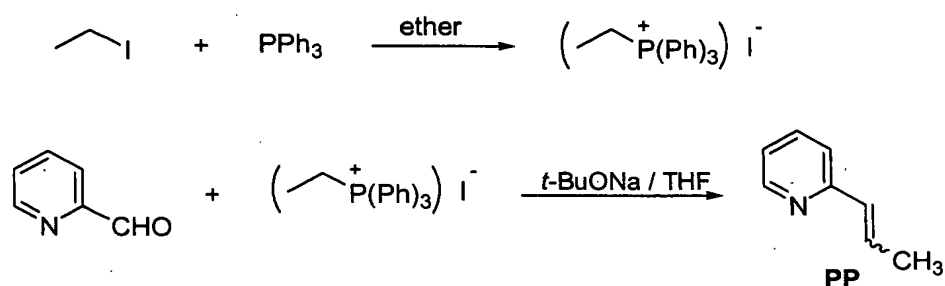
合成方法參照例 1 的步驟。產率為 68 %。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 2.66 (s, 3 H), 7.28-7.33 (m, 2 H), 7.36-7.39 (m, 2 H), 7.46-7.50 (m, 2 H), 7.61 (d, J = 6.8 Hz, 2 H), 7.65-7.69 (m, 2 H), 7.90 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 8.07 (d, J = 8.4 Hz, 1 H).

例 6. 2-[(*E*)-2-苯基-1-乙烯基]-1,3-苯并噻唑 (2-[(*E*)-2-phenyl-1-ethenyl]-1,3-benzothiazole) (**PEB**) 之合成，反應式如下所示：



合成步驟參照例 1 的方法。產率為 62 %。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 7.34-7.50 (m, 6 H), 7.53-7.58 (m, 2 H), 7.57 (d, J = 7.6 Hz, 1 H), 7.84 (d, J = 7.6 Hz, 1 H), 7.98 (d, J = 8.4 Hz, 1 H).

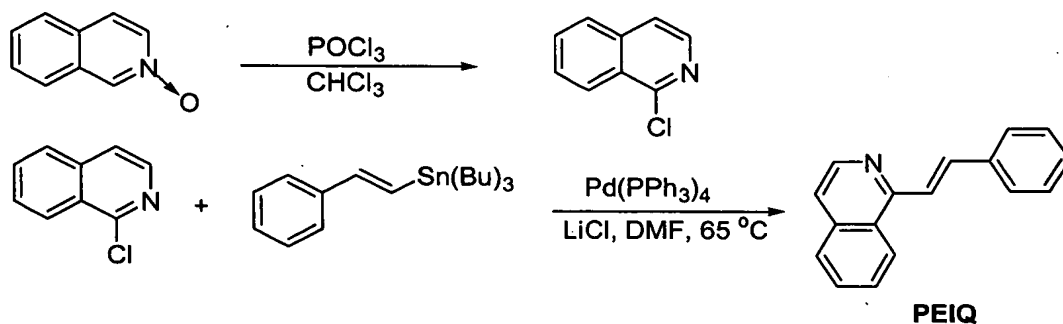
例 7. 2-(1-丙烯基)吡啶 (2-[1-propenyl]pyridine) (**PP**) 之合成，反應式如下所示：



參考文獻 Poulter, C. D.; Muehlbacher, M.; Davis, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3740. 的合成方法。步驟(1)在氮氣條件下，將 25 毫升的乙醚加入含有三苯基膦 (triphenylphosphine) (PPh_3) (3.60 克，13.7 毫莫耳) 的圓底瓶中，混合物攪拌直到 PPh_3 完全溶解。然後於 1 分鐘內慢慢將乙基碘化物 (ethyl iodide) (1.95 克，12.5 毫莫耳) 加入，混合物繼續於室溫下攪拌 48 小時。將白色懸浮物過濾並以 10 毫升的乙醚清洗兩次後以真空抽乾乾燥之，得到產率為 75 % 的三苯基乙基膦碘化物 (triphenylethyl-phosphonium iodide)。

步驟(2)於氮氣條件下，將新鮮蒸餾之 60 毫升的四氫呋喃 (THF) 及鈉特-丁氧化物 (sodium *tert*-butoxide) (3.45 克，35.8 毫莫耳) 加入含有三苯基乙基膦碘化物 (11.9 克，28.6 毫莫耳) 的圓底瓶中，混合物於室溫下攪拌 1 小時，繼續加入 2-吡啶羧醛 (2-pyridine carboxyaldehyde) (2.56 克，23.9 毫莫耳) 後攪拌至隔天。混合物加入飽和的氯化銨水溶液以終止反應，再以乙醚萃取。萃取物以氯化銨水溶液及水清洗，硫酸鎂乾燥後真空下濃縮之。殘留物以乙醚及正己烷為沖提液通過矽膠管柱分離後得到 PP 反式異構物產率為 28 %，PP 順式異構物產率為 35 %。(E)-2-(1-丙烯基)吡啶: ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) 1.90 (d, $J = 6.4$ Hz, 3 H), 6.49 (d, $J = 16.4$ Hz, 1 H), 6.68-6.74 (m, 1 H), 7.03-7.07 (m, 1 H), 7.20 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 7.56 (td, $J = 7.6$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 1 H), 8.49 (dd, $J = 4.0$ Hz, $J = 0.8$ Hz, 1 H).

例 8. 1-[(*E*)-2- 苯 基 -1- 乙 烯 基] 異 喹 啉
(1-[(*E*)-2-phenyl-1-ethenyl]isoquinoline) (**PEIQ**) 之 合
成，合成反應如下所示：

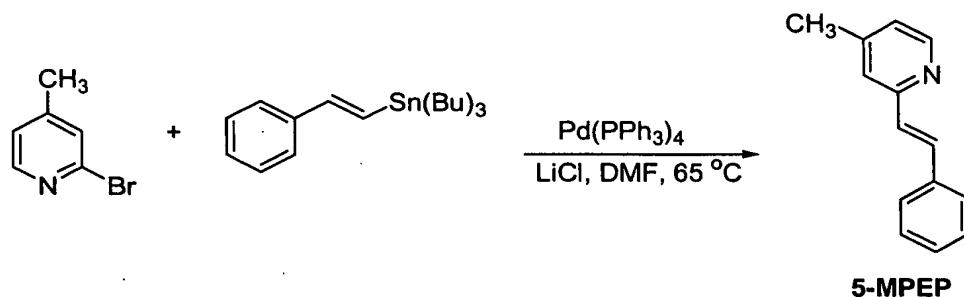


步驟(1)參考文獻 Zhang, H.; Kwong, F. Y.; Tian, Y.; Chan, K. S. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6886 的合成方法合成 1- 氯 異 喹 啉 (1-chloroisoquinoline)。異 喹 啉 *N*- 氧 化 物 (Isoquinoline *N*-oxide) (14.5 克，0.10 莫耳)溶於 50 毫升的三氯甲烷(CHCl_3)中，將 POCl_3 (phosphoryl chloride) (28 毫升，0.30 莫耳)加入，混合物迴流兩小時後冷卻至室溫，將所得到的橘色溶液到入冰塊中，濃的氨水加入直到溶液為鹼性。溶液分層後，水層再以 50 毫升的二氯甲烷萃取兩次。收集之有機層以硫酸鈉乾燥，真空下濃縮得到棕色油狀物。最後以乙醚及正己烷為沖提液通過矽膠層析管柱純化得到 14.3 克的無色固體，產率為 84 %。

步驟(2)參考例 1 的合成方法得到標題產物。產率為 55 %。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) 7.32 (t, $J = 7.2$ Hz, 1 H), 7.40 (t, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 7.55 (t, $J = 5.6$ Hz, 1 H), 7.59-7.70(m, 4 H), 7.81 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 7.98 (d, $J = 2.0$

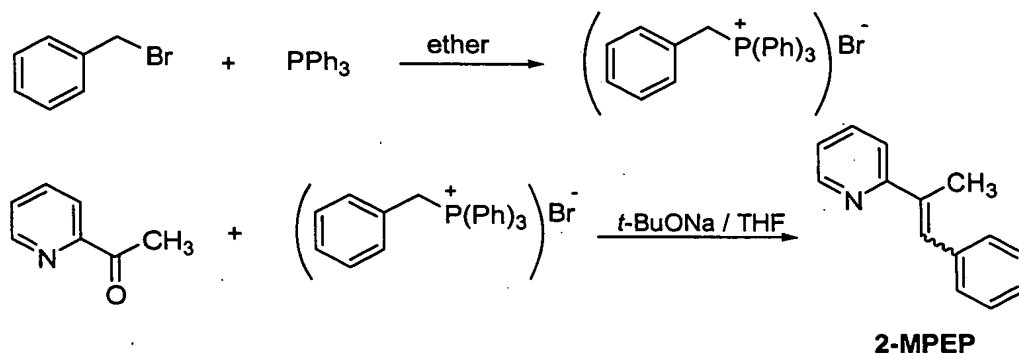
Hz, 2 H), 8.35 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H), 8.54 (d, $J = 5.2$ Hz, 1 H).

例 9. 5-甲基-2-[(*E*)-2-苯基-1-乙烯基]吡啶 (5-methyl-2-[(*E*)-2-phenyl-1-ethenyl]pyridine) (**5-MPEP**) 之合成，合成反應如下所示：



合成步驟參照例 1 的方法。產率為 58%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 2.33 (s, 3H), 6.95 (d, $J = 5.2$ Hz, 1 H), 7.12 (d, $J = 16.0$ Hz, 1 H), 7.19 (s, 1 H), 7.27 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.35 (t, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 7.55 (d, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 7.60 (d, $J = 16.0$ Hz, 1 H), 8.43 (d, $J = 4.4$ Hz, 1 H).

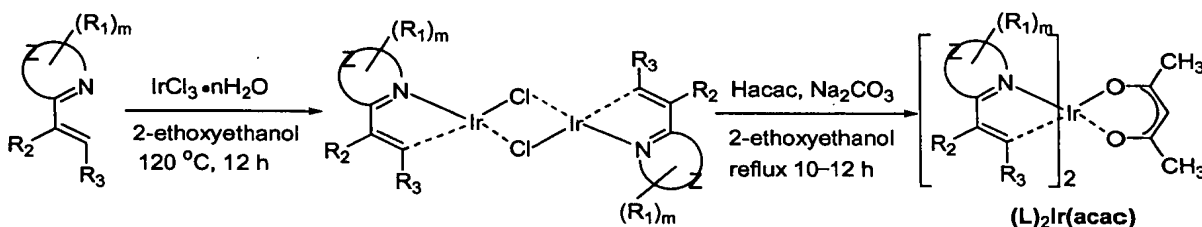
例 10. 2-(1-甲基-2-苯基-1-乙烯基)吡啶 (2-(1-methyl-2-phenyl-1-ethenyl)pyridine) (**2-MPEP**) 之合成，合成反應如下所示：



合成方法參照例 1 的步驟。產率為 71%。¹H NMR (CDCl₃,

400 MHz): δ (ppm) 2.34 (s, 3 H), 7.16 (t, $J = 6.4$ Hz, 1 H), 7.25 (t, $J = 7.2$ Hz, 1 H), 7.35-7.42 (m, 4 H), 7.45 (s, 1 H), 7.53 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 7.68 (td, $J = 8.0$ Hz, 1.6 Hz, 1 H), 8.64 (d, $J = 6.0$ Hz, 1 H).

例 11. 銥錯合物 $(L)_2Ir(acac)$ 的合成，合成反應如下所示：



將 2.2 毫莫耳的例 1~10 之化合物溶於 10 毫升的 2-乙氧基乙醇(2-ethoxyethanol)中，接著加入 1 毫莫耳的三氯化銥水合物(iridium trichloride hydrate)及 3 毫升的水。混合物於氮氣條件下在 120 °C 攪拌 12 小時，待冷卻至室溫後收集沉澱，以乙醇及丙酮清洗後於真空下乾燥得到環金屬化 Ir(III)- μ -氯-橋接(cyclometalated Ir(III)- μ -chloro-bridged)的二聚物。接著將二聚物、5 毫莫耳的乙醯丙酮(acetylacetonate)及 10 毫莫耳的碳酸鈉溶於 15 毫升的 2-乙氧基乙醇中，混合物在氮氣下於 120 °C 迴流 12 小時。待冷卻至室溫後，將 2-乙氧基乙醇經蒸餾後除去，剩餘物以二氯甲烷溶解後過濾除去碳酸鈉。溶液在真空下濃縮，剩餘物以二氯甲烷及正己烷為沖提液用矽膠管柱層析法純化得到銥錯合物。銥錯合物於元件製作前再進一步於溫度 200-220°C 及壓力 4×10^{-3} Pa 的條件下昇華純化之。

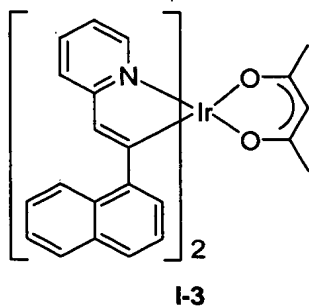
例 12. (PEP)₂Ir(acac) (I-1) (x-ray 結構及分子式如圖 2 所示)
之合成

使用例 1 的 PEP 作為配位子(L)依照例 11 的步驟製備錯合物 I-1。產率為 72 %。I-1 溶於二氯甲烷中之紫外光吸收光譜及螢光放射光譜如圖 3 所示，放出光色為紅光，放光波長為 616 nm。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) 1.81 (s, 6 H), 5.12 (s, 1 H), 6.56 (td, *J* = 1.5 Hz, *J* = 6.0 Hz, 2 H), 6.73 (s, 2 H), 6.91 (d, *J* = 5.0 Hz, 10 H), 7.09 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.29 (td, *J* = 1.5 Hz, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 7.78 (d, *J* = 6.0 Hz, 2 H); HRMS (*m/z*) calcd for C₃₁H₂₇IrN₂O₂ 652.1702, found 652.1699.

例 13. (PETP)₂Ir(acac) (I-2) (x-ray 結構及分子式如圖 4 所示)之合成

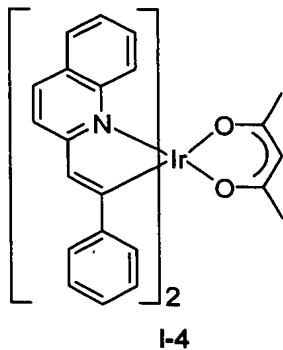
使用例 2 的 PETP 作為配位子(L)依照例 11 的步驟製備錯合物 I-2。產率為 70 %。錯合物 I-2 溶於二氯甲烷中之紫外光吸收光譜及螢光放射光譜如圖 5 所示，放出光色為紅光，放光波長為 610 nm。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 1.85 (s, 6 H), 5.17 (s, 1 H), 6.76 (s, 2 H), 6.81-6.84 (m, 4 H), 6.92-6.96 (m, 6 H), 7.14 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.45 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.93 (s, 2 H); HRMS (*m/z*) calcd for C₃₃H₂₅F₆IrN₂O₂ 788.1449, found 788.1451.

例 14. (NEP)₂Ir(acac) (I-3) 之合成



使用例 3 的 NEP 作為配位子(L)依照例 11 的步驟製備錯合物 I-3。產率為 61 %。錯合物 I-3 溶於二氯甲烷中之紫外光吸收光譜及螢光放射光譜如圖 6 所示，放出光色為紅光，放光波長為 616 nm。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 1.88 (s, 6 H), 5.13 (s, 1 H), 6.01 (t, *J* = 6.4 Hz, 2 H), 6.79 (s, 2 H), 6.86 (d, *J* = 6.4 Hz, 2 H), 7.02-7.08 (m, 6 H), 7.34-7.44 (m, 8 H), 7.65 (d, *J* = 6.0 Hz, 2 H), 8.56 (d, *J* = 6.0 Hz, 2 H); HRMS (*m/z*) calcd for C₃₉H₃₁IrN₂O₂ 752.2015, found 752.2018.

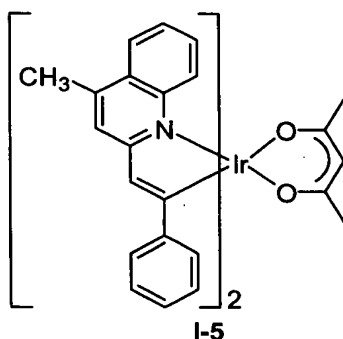
例 15. (PEQ)₂Ir(acac) (I-4) 之合成



使用例 4 的 PEP 作為配位子(L)依照例 11 的步驟製備錯合物 I-4。產率為 60 %。錯合物 I-4 溶於二氯甲烷中之紫

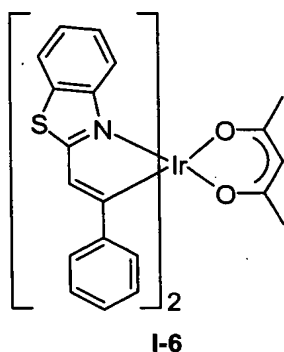
外光吸收光譜及螢光放射光譜如圖 7 所示，放出光色為紅光，放光波長為 638 nm。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) 1.60 (s, 6 H), 4.60 (s, 1 H), 6.70-6.72 (m, 6 H), 7.02 (dd, $J = 6.8$ Hz, $J = 3.2$ Hz, 4 H), 7.09-7.13 (m, 4 H), 7.43 (dd, $J = 6.8$ Hz, $J = 3.6$ Hz, 2 H), 7.49 (d, $J = 9.6$ Hz, 2 H), 7.54 (s, 2 H), 7.75 (dd, $J = 6.8$ Hz, $J = 2.8$ Hz, 2 H), 7.80 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H). HRMS (m/z) calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{31}\text{IrN}_2\text{O}_2$ 752.2015, found 752.2022.

例 16. $(\text{MPEQ})_2\text{Ir}(\text{acac})$ (I-5) 之合成



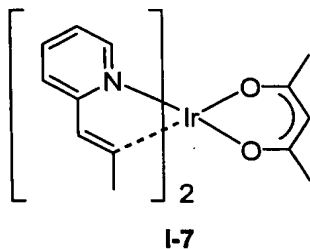
使用例 5 的 **MPEP** 作為配位子(L)依照例 11 的步驟製備錯合物 **I-5**。產率為 59 %。錯合物 **I-5** 溶於二氯甲烷中之紫外光吸收光譜及螢光放射光譜如圖 8 所示，放出光色為紅光，放光波長為 634 nm。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): (ppm) 1.58 (s, 6 H), 1.66 (s, 6 H), 4.57 (s, 1 H), 6.71 (dd, $J = 2.4$ Hz, 6.0 Hz, 6 H), 7.02-7.12 (m, 6 H), 7.15 (t, $J = 6.4$ Hz, 2 H), 7.35 (s, 2 H), 7.49 (s, 2 H), 7.59 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H), 7.74 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H). HRMS (m/z) calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{IrN}_2\text{O}_2$ 780.2328, found 780.2323.

例 17. (PEB)₂Ir(acac)(I-6)之合成



使用例 6 的 **PEB** 作為配位子(L)依照例 11 的步驟製備錯合物 **I-6**。產率為 81 %。錯合物 **I-6** 溶於二氯甲烷中之紫外光吸收光譜及螢光放射光譜如圖 9 所示，放出光色為紅光，放光波長為 636 nm。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): (ppm) 1.77 (s, 6 H), 4.96 (s, 1 H), 6.74-6.78 (m, 6 H), 6.87 (dd, J = 2.8 Hz, J = 7.6 Hz, 4 H), 7.04-7.08 (m, 6 H), 7.37 (dd, J = 2.8 Hz, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.54 (dd, J = 2.4 Hz, J = 7.6 Hz, 2 H). HRMS (m/z) calcd for C₃₅H₂₇IrN₂O₂S₂ 764.1143, found 764.1151.

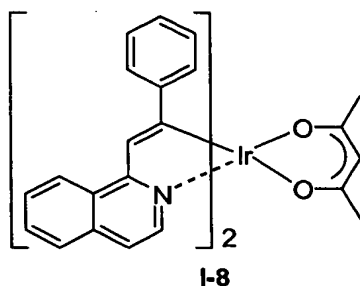
例 18. (PP)₂Ir(acac) (I-7)之合成



使用例 7 的 **PP** 作為配位子(L)依照例 11 的步驟製備錯合物 **I-7**。產率為 20 %。錯合物 **I-7** 溶於二氯甲烷中之紫外光吸收光譜及螢光放射光譜如圖 10 所示，放出光色為黃光，放

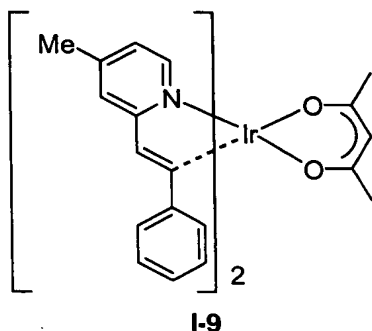
光波長為 542 nm。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): (ppm) 1.64 (s, 6 H), 1.79 (s, 6 H), 5.12 (s, 1 H), 6.45 (s, 2 H), 6.76 (td, $J = 6.8$ Hz, $J = 0.8$ Hz, 2 H), 7.12 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H), 7.41 (td, $J = 8.4$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 2 H), 8.11 (d, $J = 5.6$ Hz, 2 H).

例 19. $(\text{PEIQ})_2\text{Ir}(\text{acac})$ (**I-8**)之合成



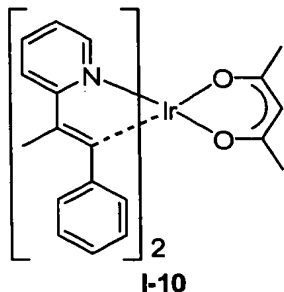
使用例 8 的 **PEIQ** 作為配位子 (L) 依照例 11 的步驟製備錯合物 **I-8**。產率為 50 %。錯合物 **I-8** 溶於二氯甲烷中之螢光放射光譜所放出光色為紅光，放光波長為 664 nm。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) (ppm): 1.81 (s, 6 H), 5.13 (s, 1 H), 6.82-6.89 (m, 6 H), 6.96-7.03 (m, 6 H), 7.48 (td, $J = 6.8$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 2 H), 7.55 (td, $J = 7.0$ Hz, 1.6 Hz, 2 H), 7.67 (t, $J = 6.4$ Hz, 6 H), 8.27 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H).

例 20. $(\text{5-MPEP})_2\text{Ir}(\text{acac})$ (**I-9**)之合成



使用例 9 的 **5-MPEP** 作為配位子(L)依照例 11 的步驟製備錯合物 **I-9**。產率為 62 %。錯合物 **I-9** 溶於二氯甲烷中之螢光放射光譜放出光色為紅光，放光波長為 616 nm。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): (ppm) 1.80 (s, 6 H), 2.33 (s, 6 H), 5.10 (s, 1 H), 6.40 (d, *J* = 6.0 Hz, 2 H), 6.67 (s, 2 H), 6.91-6.95 (m, 12 H), 7.62 (d, *J* = 5.6 Hz, 2 H).

例 21. (2-MPEP)₂Ir(acac) (**I-10**)之合成



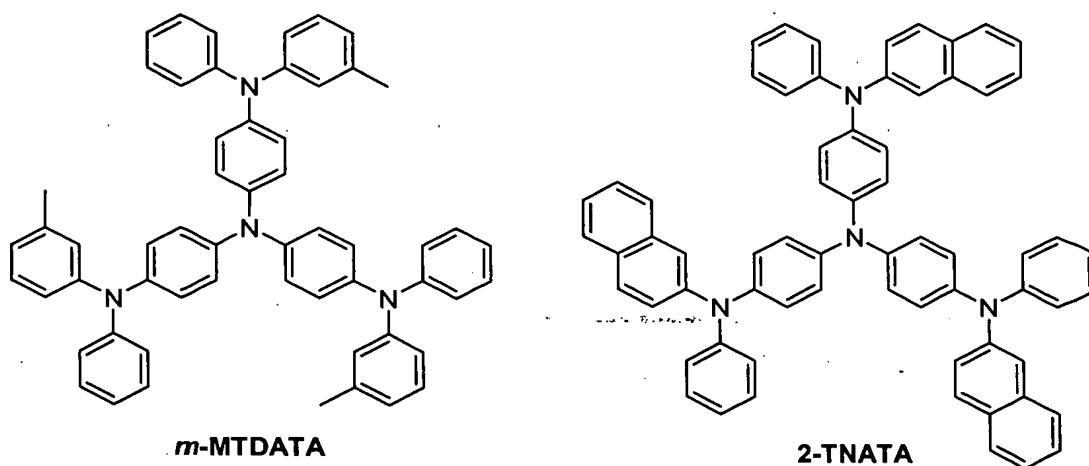
使用例 10 的 **2-MPEP** 作為配位子(L)依照例 11 的步驟製備錯合物 **I-10**。產率為 72 %。錯合物 **I-10** 溶於二氯甲烷中之螢光放射光譜放出光色為紅光，放光波長為 612 nm。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): (ppm) 1.80 (s, 6 H), 1.82 (s, 6 H), 5.13 (s, 1 H), 6.53 (td, *J* = 7.2 Hz, *J* = 0.8 Hz, 2 H), 6.79-6.95 (m, 12 H), 7.24 (td, *J* = 7.6 Hz, *J* = 0.8 Hz, 2 H), 7.81 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 0.8 Hz, 2 H).

例 22~例 47：有機發光二極體元件的製作

以上述合成之本發明銥金屬錯合物進行有機發光二極體元件的製作。元件皆以下列之方式製作：元件使用玻璃為基板，基板上依序形成正極、電洞注入修飾層(可省略)、

電洞傳遞層、發光層、電洞阻隔層、電子傳遞層及電子注入層(KF, 氟化鉀)(可省略)與負極。正極為具有導電性質的銦錫氧化物(ITO, Indium-Tin-Oxide), 其厚度約為 100 奈米; 發光層為磷光銨錯合物作為客發光體摻雜在主發光體中所形成。蒸鍍有機層之前先進行 ITO 玻璃之清潔, 使用購買之清潔劑與有機溶劑清洗, 最後以紫外線臭氧清潔機(UV-ozone cleaner)處理。

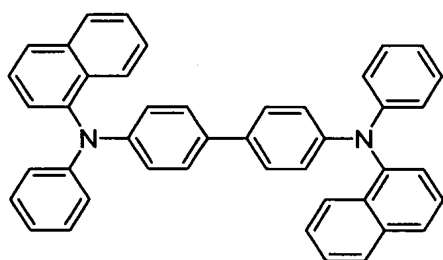
本發明用在元件上的電洞注入修飾層的材料可為下列結構式群 G1 所示的 *m*-MTDATA (4,4',4''-tris[*N*-(3-methylphenyl)-*N*-phenylamino]triphenylamine) 及 2-TNATA (4,4',4''-tris[2-naphthylphenylamino]triphenylamine):



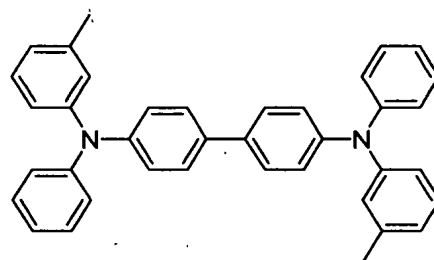
結構式群 G1

所使用的電洞傳遞層材料為苯胺類化合物可為下列結構式群 G2 所示的 NPB (4,4'-bis[1-naphthylphenylamino]biphenyl)、TPD (4,4'-bis[*m*-tolylphenylamino]biphenyl)、NCB (4-[*N*-carbazolyl]-4'-[*N*-phenylnaphthylamino]biphenyl)、

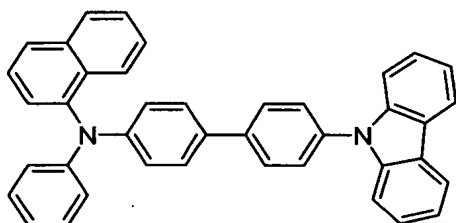
PPB (4,4'-bis[9-phenanthrylphenylamino]biphenyl) 、TCTA
 (4,4',4''-tri[*N*-carbazolyl]triphenylamine) 、MPMP
 (bis{4-[*N,N*-diethylamino]-2-[methylphenyl]}-[4-methylphe
 nyl]methane) 及 HMTDP
 (4,4'-bis{*N,N'*-[3-tolyl]amino}-3,3'-dimethylbiphenyl) :



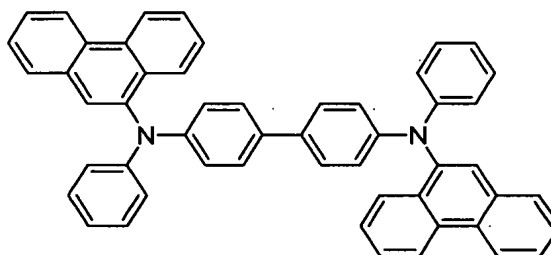
NPB



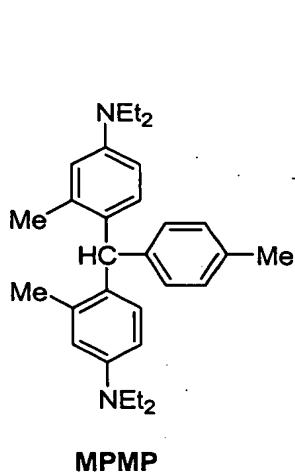
TPD



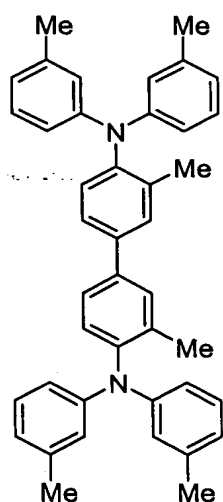
NCB



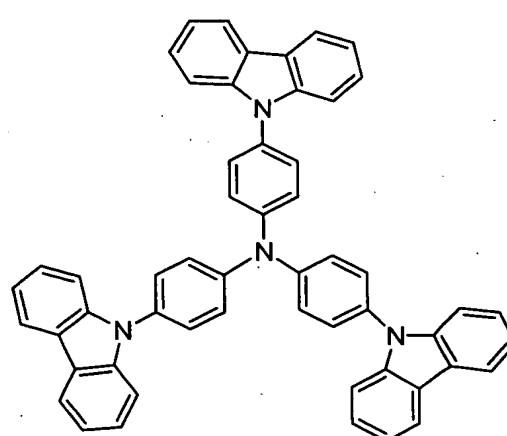
PPB



MPMP



HMTDP

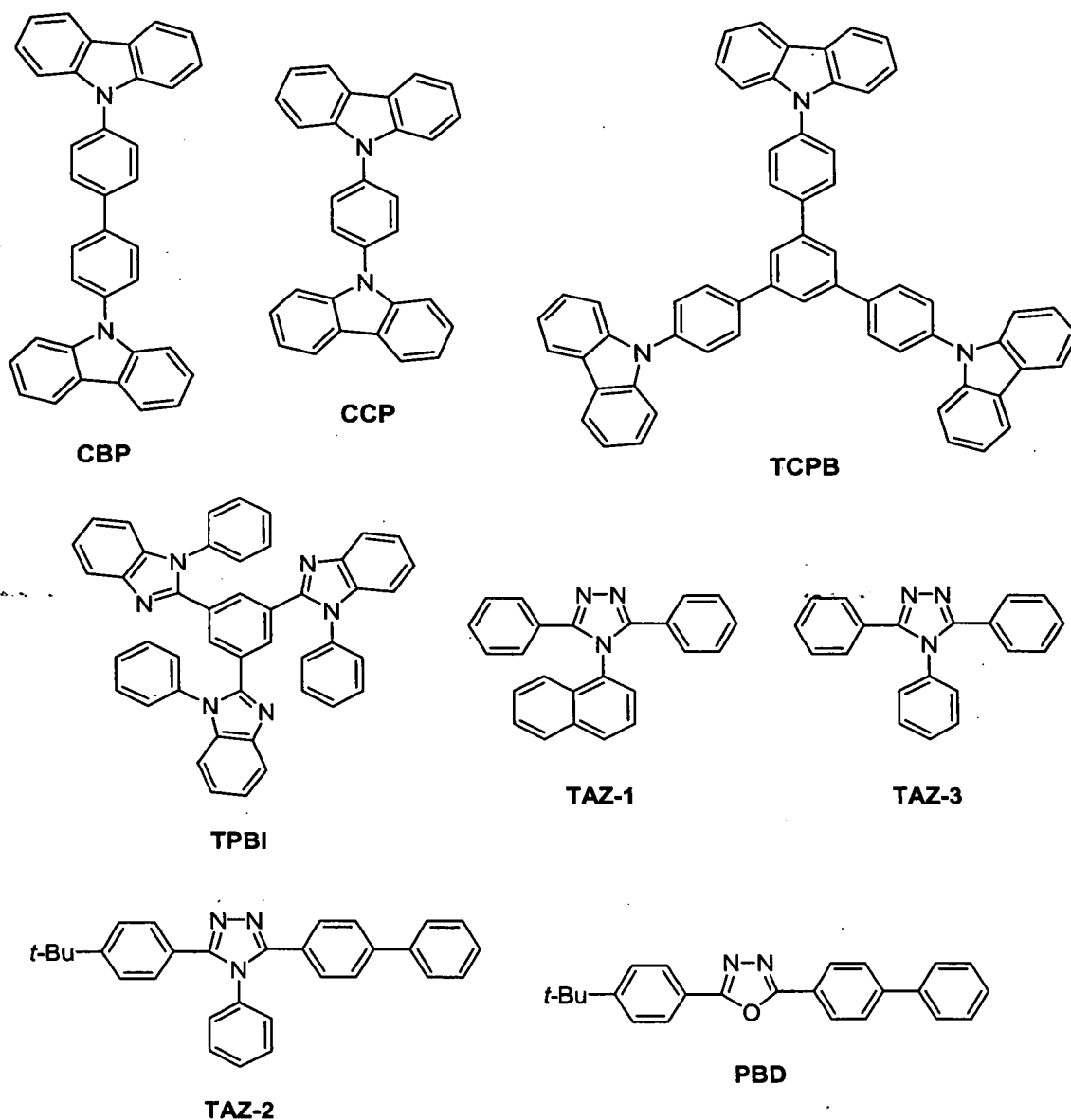


TCTA

結構式群 G2

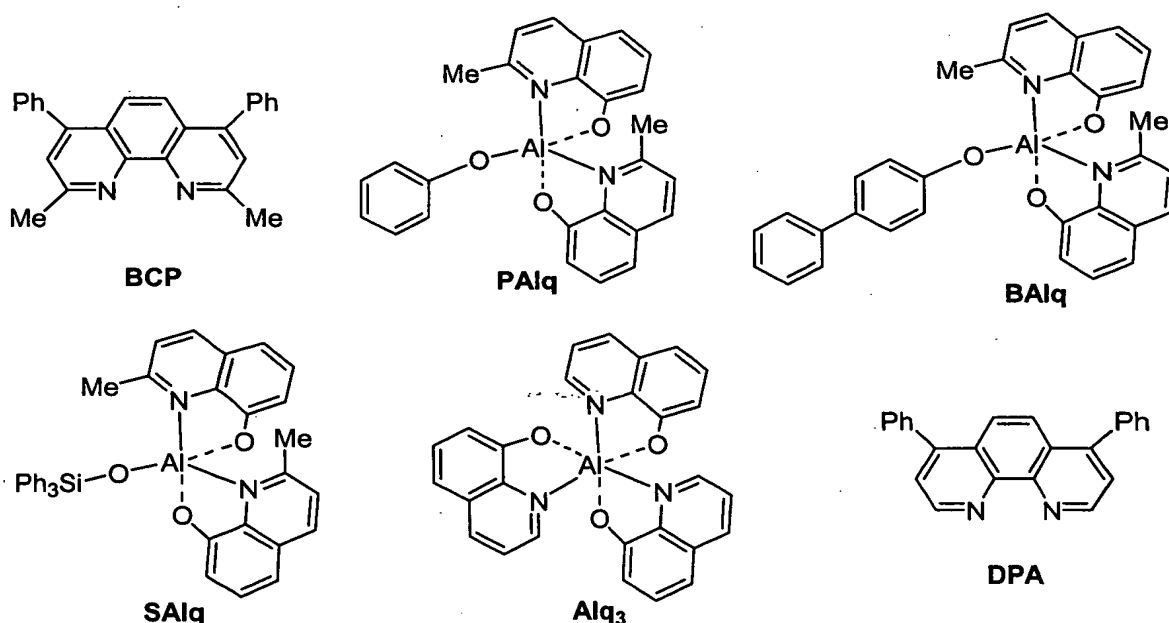
所用的主發光體可為前述結構式群 G2 之 TCTA 或下列
 結構式群 G3 中之具有電洞傳遞能力之 CBP

(4,4'-*N,N'*-dicarbazole-biphenyl)、CCP (1,4-bis[carbazolyl]benzene)、TCPB (1,3,5-tris[4-(*N*-carbazolyl)phenyl]benzene)或下列結構式群 G3 中之具電子傳遞能力之 TPBI (1,3,5-tris[*N*-phenylbenzimidazol-2-yl]benzene)、TAZ-1 (3-phenyl-4-[1'-naphthyl]-5-phenyl-1,2,4-triazole)、TAZ-2 (3-[4-biphenyl]-4-phenyl-5-*tert*-butylphenyl-1,2,4-triazole)、TAZ-3 (3-phenyl-4-[1'-phenyl]-5-phenyl-1,2,4-triazole)、PBD (2-[4-biphenyl]-5-[4-*tert*-butylphenyl]-1,3,4-oxadiazole)：



結構式群 G3

所用之電洞阻隔層可為前述結構式群 G3 之 TPBI 或下列結構式群 G4 所示之 BCP (2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) 、 BAlq (aluminum[III]bis[2-methyl-8-quinolinato][4-phenylphenolate]) 、 PAlq (aluminum[III]bis[2-methyl-8-quinolinato]-[4-phenolate]) 及 SAlq (aluminum[III]bis[2-methyl-8-quinolinato][triphenylsilanolate])；電子傳遞層材料可為前述結構式群 G3 之 TPBI、TAZ-1、TAZ-2、TAZ-3、PBD 或下列結構式群 G4 所示之 Alq₃ (tris[8-hydroxyquinolinato]aluminum) 或 DPA (4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)：



結構式群 G4

在結構式群 G2-G4 中，Ph 為苯基，Me 為甲基，Et 為乙基，及 Bu 為丁基。

元件製作中，有機物、磷光銦金屬錯合物及金屬蒸鍍時之腔體壓力約為小於 5×10^{-6} torr，其中有機物的蒸鍍速

率約為 1.5~2.5 埃/秒；磷光銨金屬錯合物的蒸鍍速率約為 0.05~0.2 埃/秒；氟化鉀的蒸鍍速率約為 0.5 埃/秒。電洞注入修飾層之膜厚約 10~15 奈米。電洞傳遞層之膜厚介於 25~50 奈米之間。電洞阻隔層之膜厚介於 10~20 奈米之間。電子傳遞層之膜厚介於 10~50 奈米之間。電子注入層(氟化鉀)之膜厚約 0.5 奈米。負極為鎂銀合金，鍍膜之速率鎂為 5 埃/秒，銀為 0.5 埃/秒，鎂與銀以十比一的比例進行共蒸鍍，膜之厚度為 55 奈米，最後鍍上銀作為保護層，膜之厚度約為 100~150 奈米。所有元件的結果(例 22~例 47)列於表一中，而元件的結構如下列所示：

例 22: ITO/NPB (50 nm)/I-1: CBP (6.7 %, 30 nm)/TPBI (10 nm)/Alq (40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 23: ITO/NPB (50 nm)/I-1: CBP (14.3 %, 30 nm)/TPBI (10 nm)/Alq (40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 24: ITO/NPB (50 nm)/I-1: CCP (5.7 %, 30 nm)/BCP (10 nm)/Alq (40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 25: ITO/NPB (50 nm)/I-1: TPBI (8 %, 30 nm)/Alq (40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 26: ITO/NPB (25 nm)/I-2: CCP (2.7 %, 30 nm)/BCP (10 nm)/Alq (40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 27: ITO/NPB (30 nm)/I-2: CCP (5 %, 30 nm)/BCP (10 nm)/Alq (40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 28: ITO/NPB (50 nm)/I-2: CCP (7.3 %, 30 nm)/BCP(10 nm)/Alq (40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 29 : ITO/NPB (50 nm)/I-2: CCP (9.7 %, 30 nm)/BCP(10 nm)/Alq (40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 30: ITO/2-TNATA(10 nm)/NPB (30 nm)/I-2: CCP (5 %, 30 nm)/BCP(10 nm)/Alq (40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 31: ITO/NPB (50 nm)/I-4: CBP (5.7 %, 30 nm)/BCP (10 nm)/Alq (40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 32: ITO/NPB (50 nm)/I-4: CBP (7.3 %, 30 nm)/TPBI (10 nm)/Alq (40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 33 : ITO/2-TNATA (10 nm)/NPB (40 nm)/I-4: CBP (5.7 %, 30 nm)/BCP (10 nm)/Alq (40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 34 : ITO/2-TNATA (10 nm)/NPB (40 nm)/I-4: CBP (7.3 %, 30 nm)/BCP (10 nm)/Alq (40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 35 : ITO/2-TNATA (10 nm)/NPB (40 nm)/I-4: CBP (10.3 %, 30 nm)/BCP (10 nm)/Alq (40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 36 : ITO/NPB (50 nm)/I-4: CCP (6 %, 30 nm)/BCP (10 nm)/Alq (40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 37 : ITO/2-TNATA (10 nm)/NPB (40 nm)/I-4: CCP (6.7 %, 30 nm)/BCP (10 nm)/Alq (40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 38 : ITO/NPB (30 nm)/CBP (20 nm)/I-4: TPBI (6.7 %, 30 nm)/Alq (40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 39 : ITO/2-TNATA (10 nm)/NPB (40 nm)/I-4: TPBI (6.7 %, 30 nm)/Alq (40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 40 : ITO/TCTA (30 nm)/I-4: CBP (6.7 %, 30 nm)/BAIq (20 nm)/Alq (10 nm)/Mg:Ag=10:1

例 41 : ITO/TPD (50 nm)/I-5: CBP (5 %, 30 nm)/BCP
(10 nm)/Alq (40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 42: ITO/NPB (50 nm)/I-5: CBP (6.7 %, 30 nm)/TPBI
(10 nm)/Alq (40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 43 : ITO/NPB (50 nm)/I-5: CBP (7 %, 30 nm)/BCP
(10 nm)/Alq (40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 44: ITO/2-TNATA(10 nm)/NPB (40 nm)/I-5: CBP (7
%, 30 nm)/BCP (10 nm)/Alq (40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 45 : ITO/NPB (40 nm)/I-5: CCP (5 %, 30 nm)/BCP
(10 nm)/Alq (40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 46 : ITO/NPB (40 nm)/I-5: CCP (7 %, 30 nm)/BCP
(10 nm)/Alq (40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 47 : ITO/2-TNATA(10 nm)/NPB (40 nm)/I-5: CCP
(4.7 %, 30 nm)/BCP (10 nm)/Alq (40 nm)/Mg:Ag=10:1

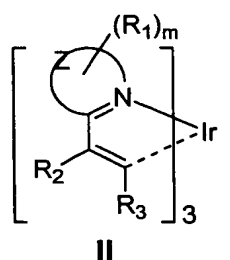
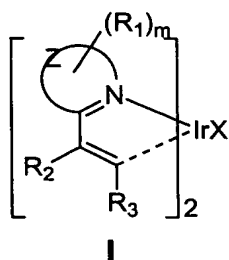
表一

範例	啟動電壓 (V)	最大外部量子效率 (%) (電壓/伏特)	最大亮度 (cd/m ²) (電壓/伏特)	最大效率 (cd/A) (電壓/伏特)	CIE 座標 (8 V) (x, y)	最大放光波長 (nm)
例 22	3.0	2.21 (7.2)	11627 (11.6)	5.52 (7.2)	(0.55, 0.43)	592
例 23	3.0	3.37 (8.0)	16617 (13.2)	8.44 (8.0)	(0.57, 0.43)	594
例 24	3.2	3.27 (8.0)	17798 (12.6)	8.02 (8.0)	(0.56, 0.43)	596
例 25	3.1	2.21 (6.8)	12744 (11.8)	4.95 (6.8)	(0.55, 0.40)	596
例 26	4.0	7.35 (8.5)	32921 (14.5)	17.46 (8.5)	(0.58, 0.42)	598
例 27	3.8	7.35 (7.0)	34502 (13.5)	16.59 (7.0)	(0.59, 0.40)	598
例 28	3.8	5.23 (8.0)	22321 (13.5)	10.02 (8.0)	(0.61, 0.38)	604
例 29	3.8	5.26 (8.0)	22038 (13.5)	9.89 (8.0)	(0.60, 0.37)	608
例 30	4.0	5.50 (8.5)	27669 (14.0)	12.22 (8.5)	(0.59, 0.40)	600
例 31	3.5	4.77 (8.0)	22866 (14.0)	6.14 (8.0)	(0.65, 0.33)	622
例 32	3.1	4.27 (7.5)	20037 (14.5)	5.39 (7.5)	(0.66, 0.33)	624
例 33	4.0	6.36 (10.0)	23744 (16.0)	8.32 (10.0)	(0.66, 0.34)	622
例 34	3.8	6.58 (8.0)	21825 (14.5)	8.02 (8.0)	(0.66, 0.33)	626
例 35	3.7	4.76 (8.5)	17111 (14.0)	5.56 (8.5)	(0.66, 0.33)	624
例 36	3.3	3.45 (8.0)	18472 (13.5)	4.30 (8.0)	(0.66, 0.33)	624
例 37	3.8	6.31 (9.0)	22478 (15.5)	7.87 (9.0)	(0.66, 0.33)	624
例 38	3.6	6.10 (8.5)	17364 (15.5)	7.40 (8.5)	(0.63, 0.32)	626
例 39	3.6	3.49 (9.0)	12558 (15.0)	4.15 (9.0)	(0.63, 0.32)	626
例 40	4.3	3.58 (8.0)	17694 (12.5)	4.57 (8.0)	(0.64, 0.34)	624
例 41	3.1	4.35 (7.5)	22082 (13.5)	6.18 (7.5)	(0.65, 0.34)	618
例 42	3.0	2.55 (7.0)	14431 (13.5)	3.46 (7.0)	(0.65, 0.34)	620
例 43	3.5	2.62 (7.5)	12679 (14.0)	3.51 (7.5)	(0.66, 0.34)	620
例 44	4.2	2.90 (9.0)	14268 (15.0)	3.95 (9.0)	(0.65, 0.34)	620
例 45	3.5	4.48 (8.0)	20587 (16.0)	6.12 (8.0)	(0.65, 0.34)	618
例 46	3.3	2.71 (6.5)	14389 (13.5)	3.63 (6.5)	(0.65, 0.34)	622
例 47	4.0	4.96 (9.0)	20311 (16.0)	6.93 (9.0)	(0.65, 0.34)	620

從表一的數據可看出本發明所製備的磷光銦金屬錯合物可作為磷光發光材料應用在有機發光二極體上，所製備之元件可放出橘色至紅色的磷光，同時元件具有高亮度、高電流效率及優異的 CIE 座標。

拾、申請專利範圍：

1. 一種有機發光二極體，包含一形成於一基材上的正極，一形成於該正極上的電致發光區，及一形成於該電致發光區上的負極，其特徵在於該電致發光區包含一發光層，該發光層包含一具有下列結構(I)或(II)的磷光銥金屬錯合物：



其中 X 為任意之單陰離子雙螯合配位基 (monoanionic bidentate ligand)；

Z 為構成含氮雜環基團 (heterocyclic group) 之任意原子團；

R_1 為 H，鹵素，C1-C6 烷基、鹵素取代的 C1-C6 烷基，C1-C6 烷氧基，苯基 C1-C6 烷基，胺基，芳香基；

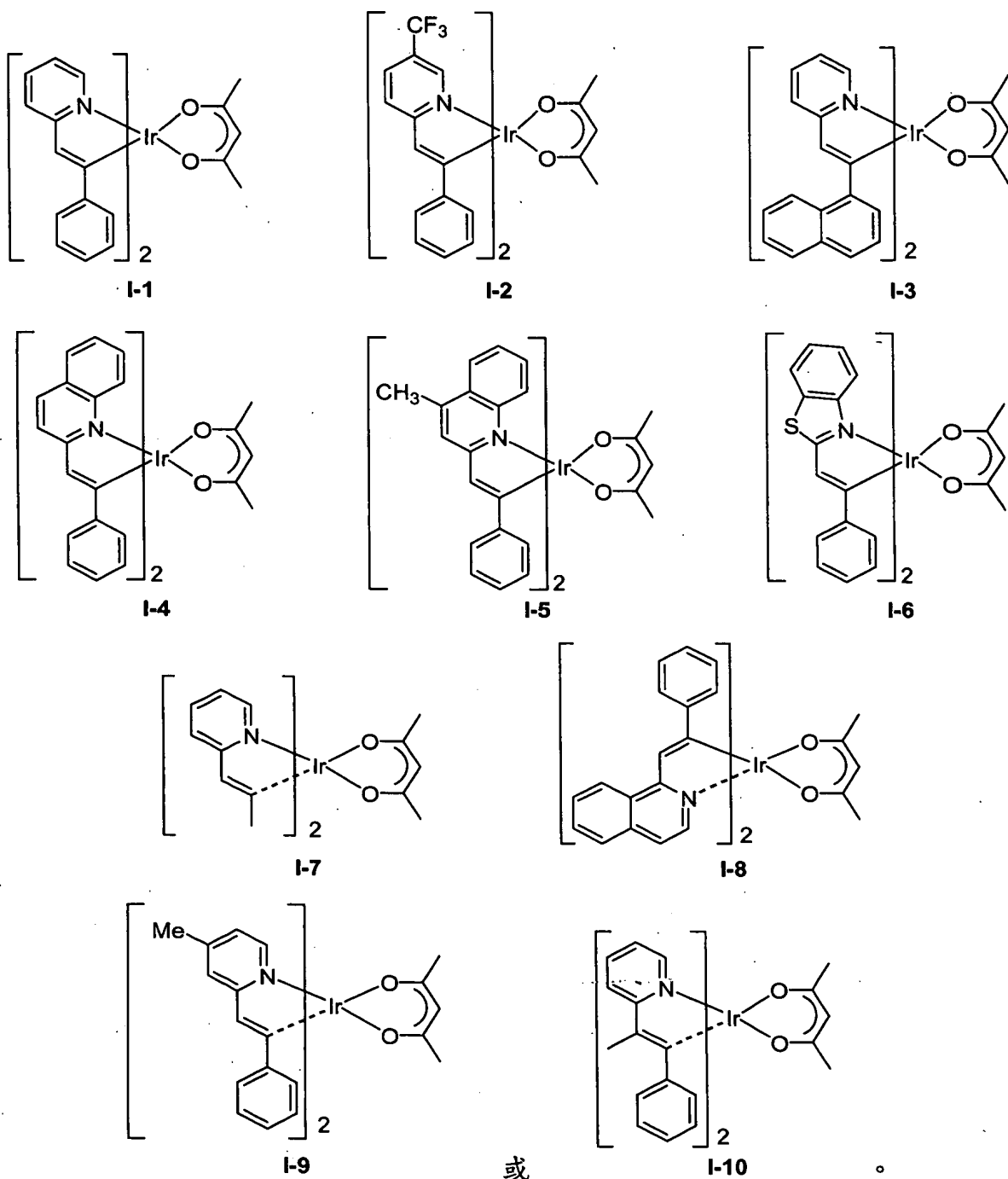
m 可為 0 或任何正整數，數字的大小決定於該含氮雜環的大小；

R_2 及 R_3 獨立的為 H，鹵素，C1-C6 烷基、鹵素取代的 C1-C6 烷基，C1-C6 烷氧基，苯基 C1-C6 烷基，胺基，芳香基，異核芳香環取代基。

2. 如申請專利範圍第 1 項的有機發光二極體，其中該芳香基包含苯基 (phenyl)、萘基 (naphthyl)、聯苯基 (diphenyl)、蒽基 (anthryl)、苯并菲基 (pyrenyl) 或菲基

(phenanthryl)；該異核芳香環為苯并呋喃(benzofurane)或噻吩(thiophene)。

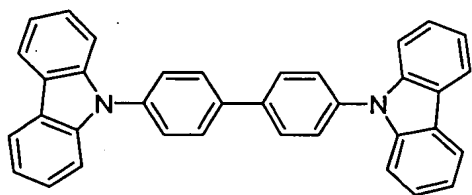
3. 如申請專利範圍第 1 項的有機發光二極體，其中該含氮雜環包含吡啶(pyridine)、喹啉(quinoline)、異喹啉(isoquinoline)、吡嗪(pyrazine)、嘧啶(pyrimidine)、吡咯(pyrrole)、吡唑(pyrazole)、咪唑(imidazole)、吲哚(indole)、噻唑(thiazole)、異噻唑(isothiazole)、噁唑(oxazole)、異噁唑(isoxazole)、苯并噻唑(benzothiazole)、苯并噁唑(benzoxazole)或二氮菲(phenanthroline)。
4. 如申請專利範圍第 1 項的有機發光二極體，其中 R_2 為 H 或甲基；及 R_3 為 C1-C6 烷基或芳香基(aryl group)。
5. 如申請專利範圍第 4 項的有機電致發光二極體，其中 R_3 為甲基、苯基或萘基。
6. 如申請專利範圍第 1 項的有機發光二極體，其中 X 為乙酰丙酮(acetylacetonate)、胺基酸(aminoacid)、柳醛(salicylaldehyde)或亞胺基丙酮(iminoacetonate)。
7. 如申請專利範圍第 6 項的有機發光二極體，其中 X 為乙酰丙酮(acetylacetonate)。
8. 如申請專利範圍第 1 項的有機發光二極體，其中該磷光銦金屬錯合物為



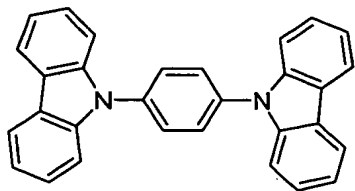
9. 申請專利範圍第 1 項的有機發光二極體，當電壓作用於該正極及負極時，該發光層會產生黃色至紅色的光。

10. 申請專利範圍第 1 項的有機發光二極體，其中該發光層進一步包含一個主發光化合物(host compound)，而該銦金屬錯合物被摻雜於該主發光化合物中。

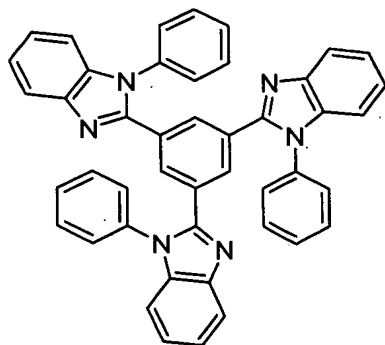
13.如申請專利範圍第 11 項的有機發光二極體，該具電洞傳輸能力的化合物為：



14.如申請專利範圍第 11 項的有機發光二極體，該具電洞傳輸能力的化合物為：

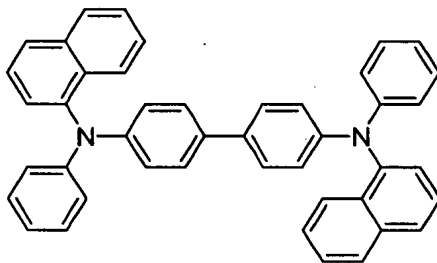


15.如申請專利範圍第 12 項的有機發光二極體，該具電子
傳輸能力的化合物為：



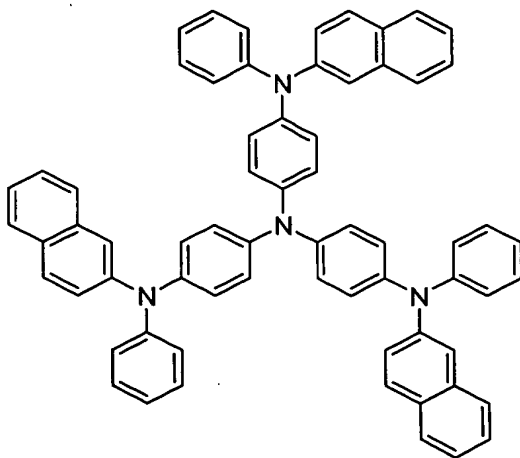
34

17. 如申請專利範圍第16項的有機發光二極體，其中該電洞傳遞層包含具下列結構的化合物：



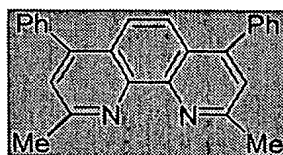
18. 如申請專利範圍第16項的有機發光二極體，其中該電致發光區進一步包含介於該正極與該電洞傳遞層之間的一電洞注入修飾層。

19. 如申請專利範圍第18項的有機發光二極體，其中該電洞注入修飾層包含具下列結構的化合物：



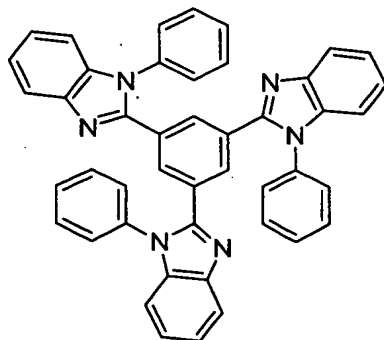
20. 如申請專利範圍第1項的有機發光二極體，其中該電致發光區進一步包含一介於該負極與該發光層之間，且與該發光層接觸的電洞阻隔層。

21. 如申請專利範圍第20項的有機發光二極體，其中該電洞阻隔層包括具下列結構的化合物：

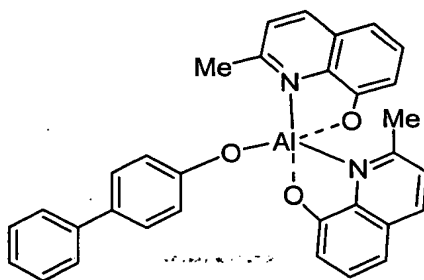


其中 Ph 為苯基，及 Me 為甲基。

22. 如申請專利範圍第 20 項的有機發光二極體，該電洞阻隔層包括具下列結構的化合物：



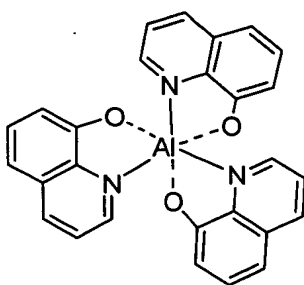
23. 如申請專利範圍第 20 項的有機發光二極體，該電洞阻隔層包括具下列結構的化合物：



其中 Me 為甲基。

24. 如申請專利範圍第 20 項的有機發光二極體，其中該電致發光區進一步包含一介於該電洞阻隔層與該負極之間的電子傳遞層。

25. 如申請專利範圍第 24 項的有機發光二極體，其中該電子傳遞層包括具下列結構的化合物：



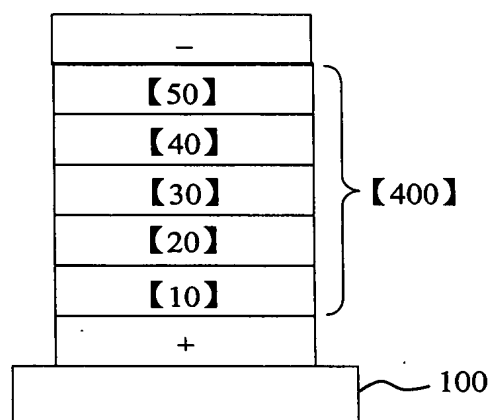


圖 1

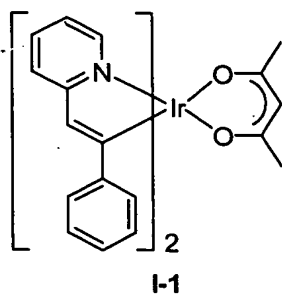
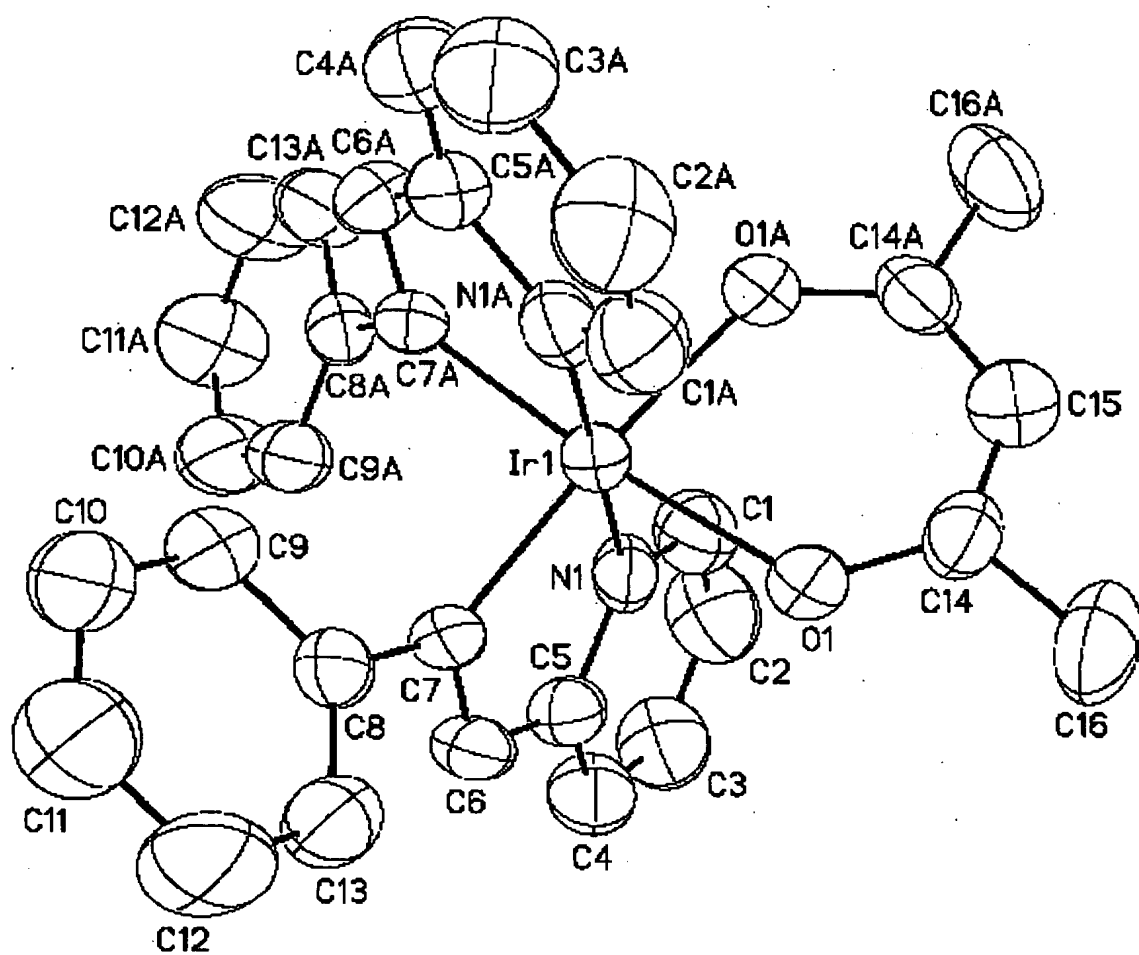


圖 2

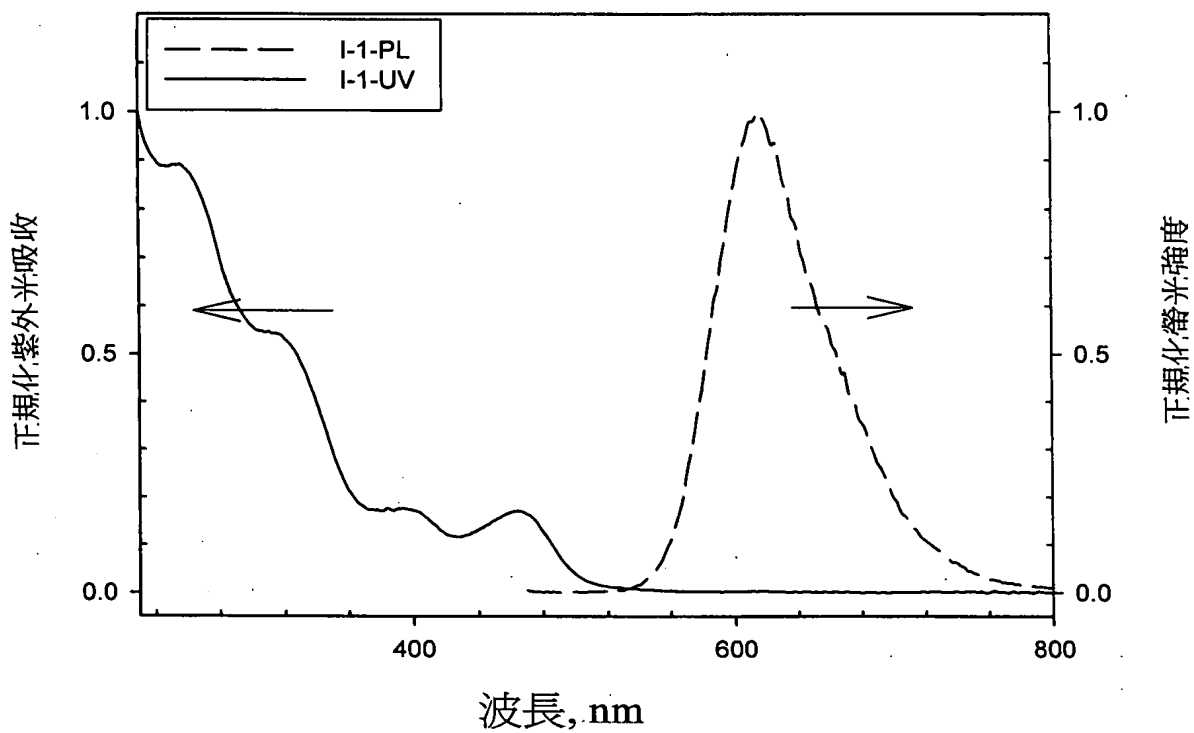


圖 3

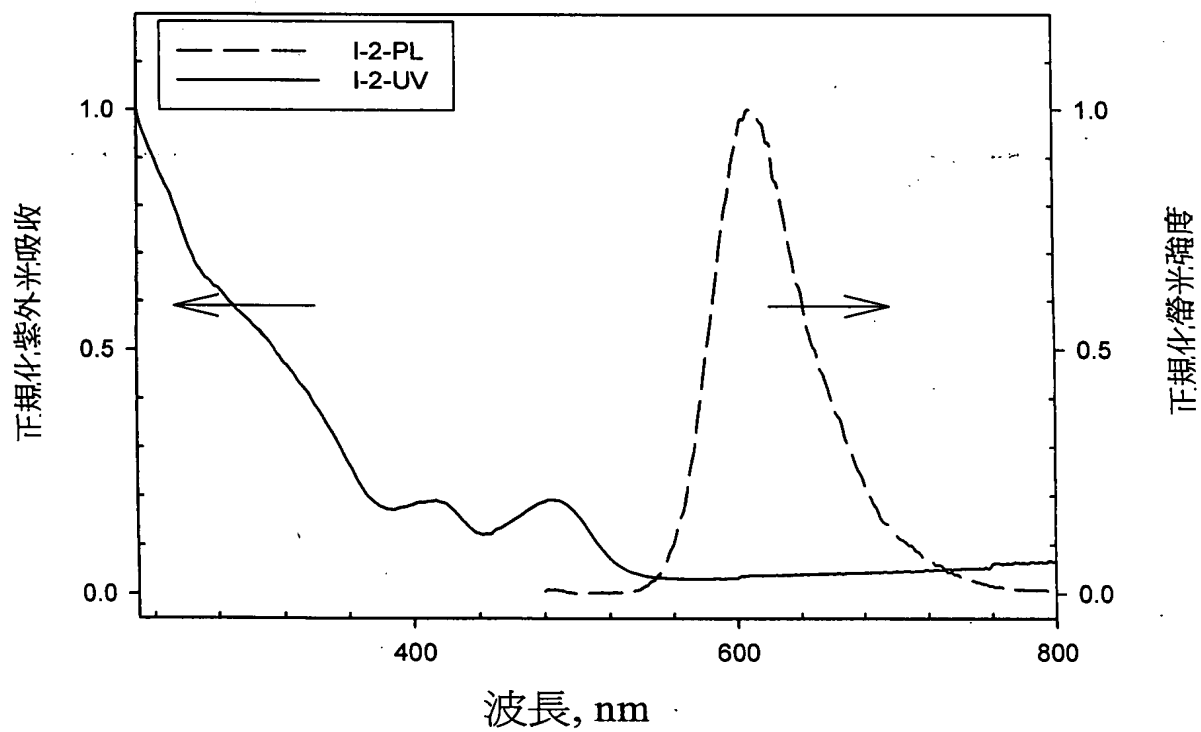


圖 5

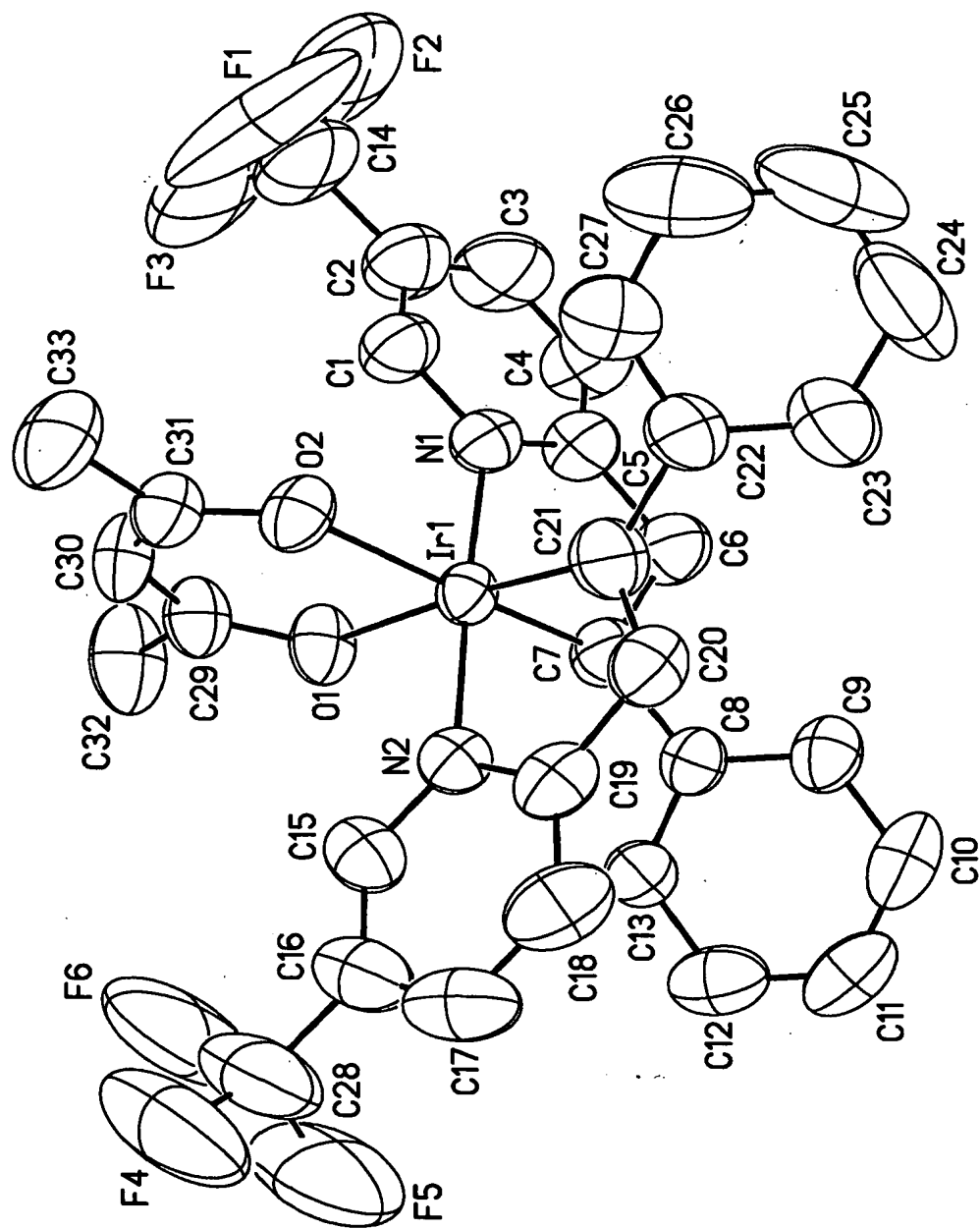
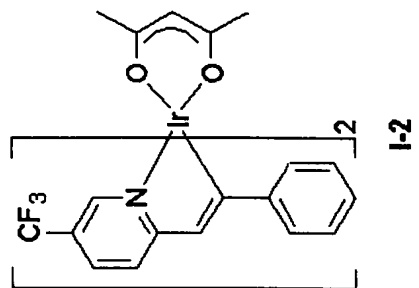


圖 4

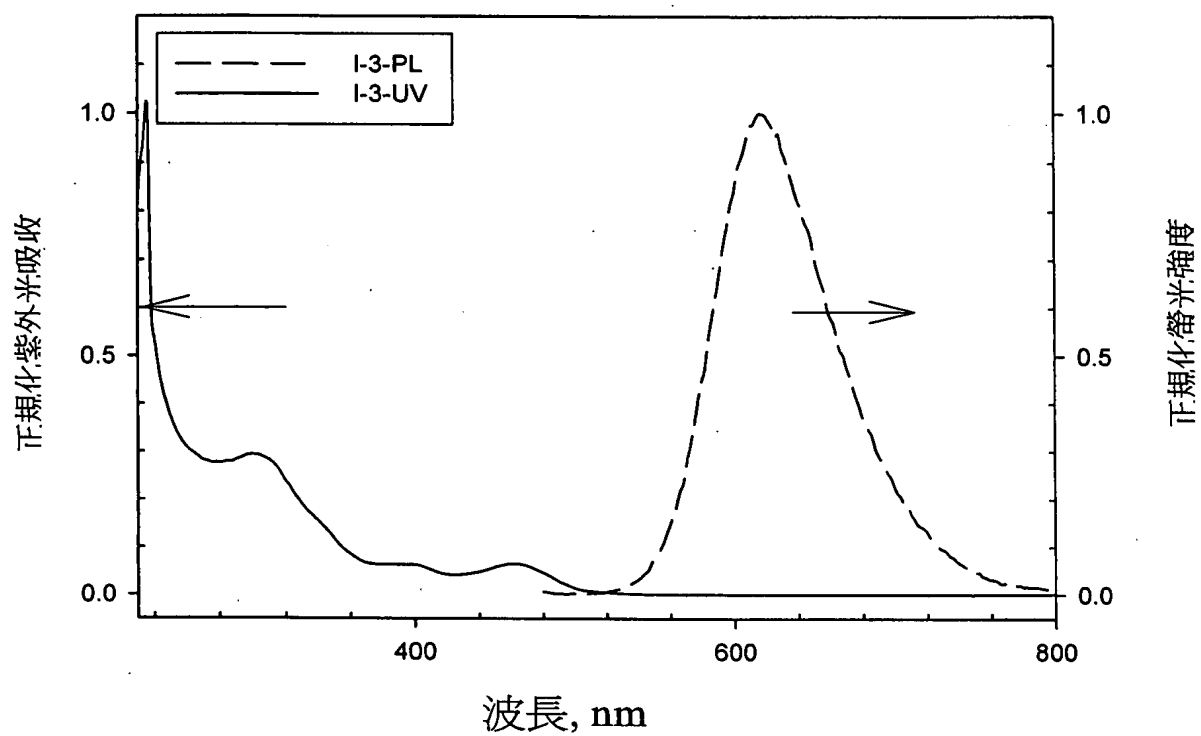


圖 6

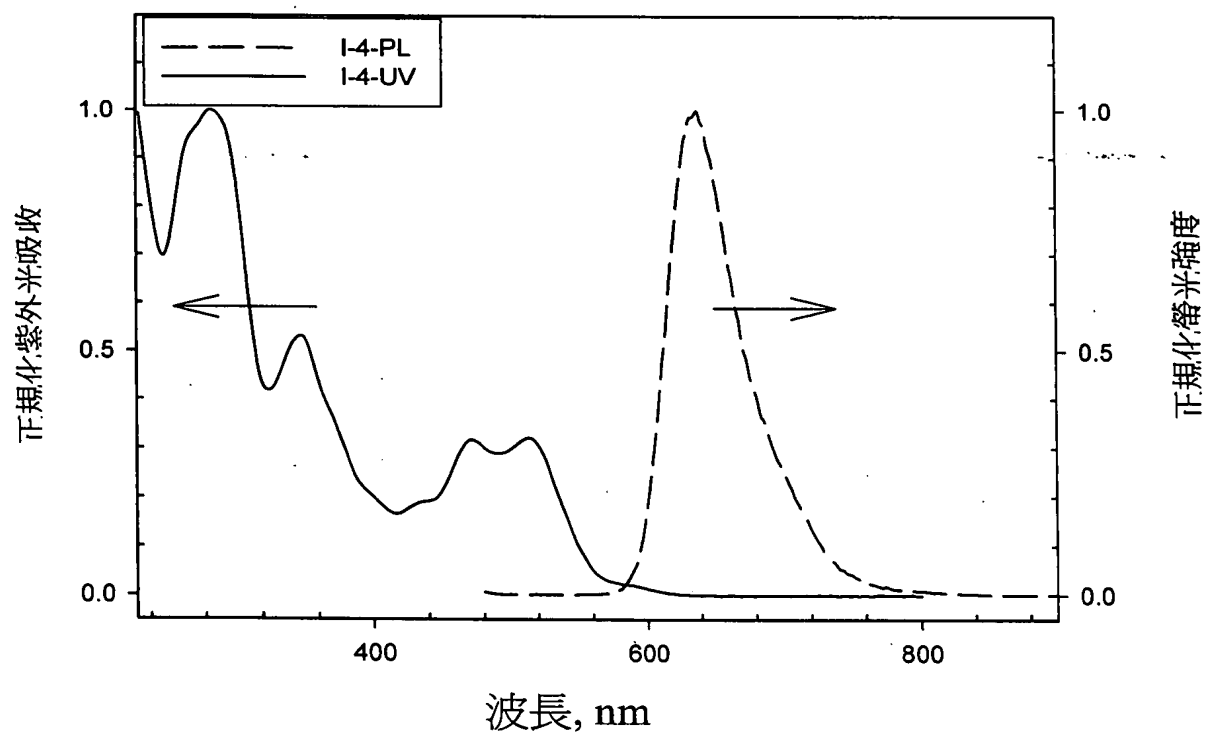


圖 7

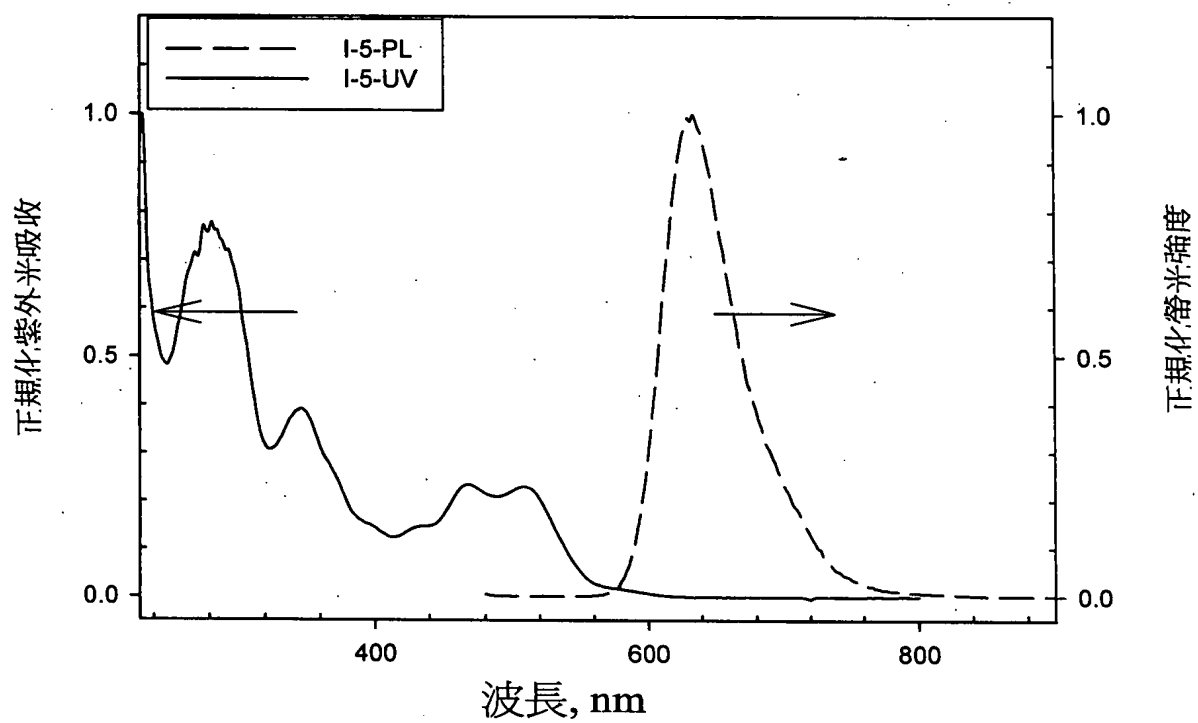


圖 8

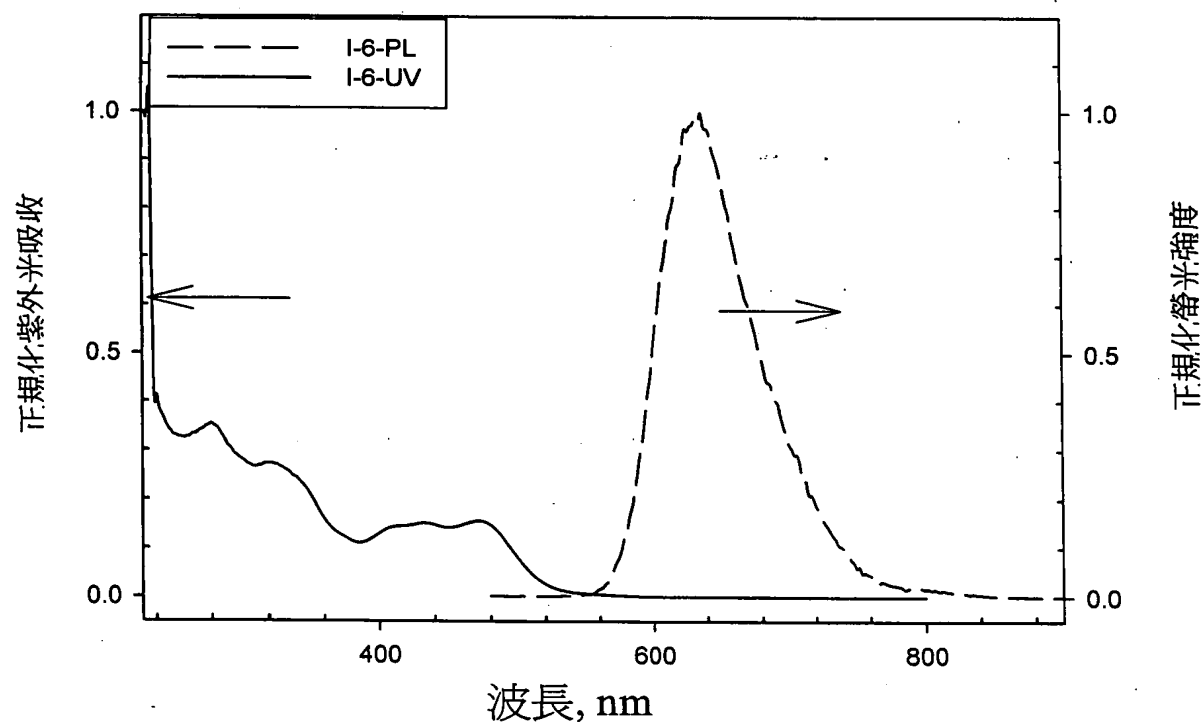


圖 9

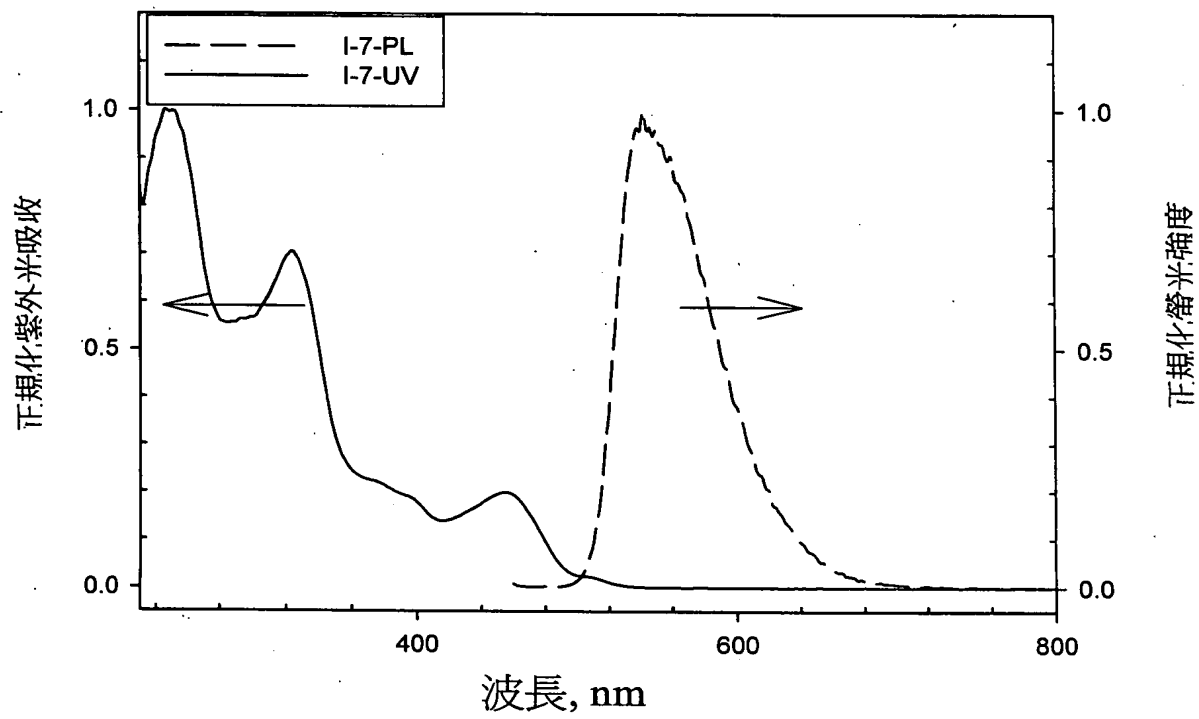


圖 10



VERIFICATION OF TRANSLATION

I, Jarn-Chun Chen of Fl. 4, 203 Ho-Ping E. Road, Section 2, Taipei, Taiwan, am the translator of Taiwan patent application No. 92120288, filed 24 July 2003 and I stated that the following is a true translation to the best of my knowledge and belief.

Jarn-Chun Chen

May 8, 2007